

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-013106

(43)Date of publication of application : 19.01.2001

(51)Int.Cl.

G01N 27/419

G01N 27/416

(21)Application number : 11-182339

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 28.06.1999

(72)Inventor : RI SOSAI

KOKUNE NOBUMASA

HAMADA YASUHIKO

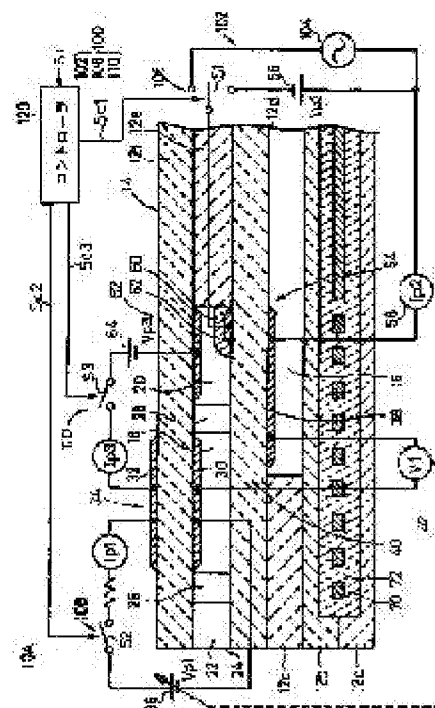
KURACHI HIROSHI

## (54) GAS SENSOR AND METHOD FOR PREVENTING DETERIORATION OF GAS SENSOR

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve durability by preventing accuracy deterioration of a fall in a detection electric current value or the like by a change with time through activation of a catalyst function of a detection electrode.

SOLUTION: A gas sensor is provided with electrode activation means 100 which activate a detection electrode 50 in a measurement pump cell 54. The electrode activation means 100 comprises an alternating current supply means 102 which selectively sends an alternating current between the detection electrode 50 and a standard electrode 38, and a second switching circuit 108 which selectively stops action of a main pump cell 34, and a third switching circuit 110 which selectively stops action of an assistant pump cell 62. The alternating current supply means 102 is constituted of an alternating current power supply 104 which sends an alternating current between the detection electrode 50 and the standard electrode 38, and a first switching circuit 106 which performs selective switching between a direct current power supply 56 and the alternating current power supply 104 as a power supply to be connected to the pump cell for measurement 54.





## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】外部空間に接する固体電解質にて区画形成された処理空間にガス導入口を通じて導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記処理空間における酸素分圧を所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる被測定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、

前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記被測定ガス成分を測定するガスセンサにおいて、

前記測定用ポンプ手段の検出電極を活性化するための電極活性化手段を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 2】請求項 1 記載のガスセンサにおいて、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる酸素をポンピング処理する補助ポンプ手段を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 3】請求項 1 又は 2 記載のガスセンサにおいて、前記電極活性化手段は、前記測定用ポンプ手段に選択的に交番電流を流すための交番電流供給手段を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 4】請求項 3 記載のガスセンサにおいて、前記測定用ポンプ手段に交番電流を流す際に、少なくとも主ポンプ手段の動作を停止させる手段を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 5】請求項 1 又は 2 記載のガスセンサにおいて、前記電極活性化手段は、前記主ポンプ手段に選択的に交番電流を流すための交番電流供給手段を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 6】請求項 2 記載のガスセンサにおいて、前記電極活性化手段は、前記補助ポンプ手段に選択的に交番電流を流すための交番電流供給手段を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 7】請求項 6 記載のガスセンサにおいて、前記補助ポンプ手段に交番電流を流す際に、前記主ポンプ手段の動作を停止させる手段を有することを特徴とするガスセンサ。

【請求項 8】請求項 3～7 のいずれか 1 項に記載のガスセンサにおいて、前記交番電流は、その通電時間が 5 秒以上であって、周波数が前記交番電流の通電時間（秒）に 0.1～0.5 を乗算することにより得られる周波数であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 9】外部空間に接する固体電解質にて区画形成された処理空間にガス導入口を通じて導入された前記外

部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記処理空間における酸素分圧を所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる被測定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記被測定ガス成分を測定するガスセンサの劣化防止方法であって、

前記被測定ガス成分を測定するための検出電極に対し活性化処理を行って、前記検出電極の触媒機能を回復させることを特徴とするガスセンサの劣化防止方法。

【請求項 10】請求項 9 記載のガスセンサの劣化防止方法において、

前記ガスセンサは、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる酸素をポンピング処理する補助ポンプ手段を有することを特徴とするガスセンサの劣化防止方法。

【請求項 11】請求項 9 又は 10 記載のガスセンサの劣化防止方法において、

前記活性化処理は、前記測定用ポンプ手段に選択的に交番電流を流すことを特徴とするガスセンサの劣化防止方法。

【請求項 12】請求項 11 記載のガスセンサの劣化防止方法において、

前記測定用ポンプ手段に交番電流を流す際に、少なくとも主ポンプ手段の動作を停止させることを特徴とするガスセンサの劣化防止方法。

【請求項 13】請求項 9 又は 10 記載のガスセンサの劣化防止方法において、

前記活性化処理は、前記主ポンプ手段に選択的に交番電流を流すことを特徴とするガスセンサの劣化防止方法。

【請求項 14】請求項 10 記載のガスセンサの劣化防止方法において、

前記活性化処理は、前記補助ポンプ手段に選択的に交番電流を流すことを特徴とするガスセンサの劣化防止方法。

【請求項 15】請求項 14 記載のガスセンサの劣化防止方法において、

前記補助ポンプ手段に交番電流を流す際に、前記主ポンプ手段の動作を停止させることを特徴とするガスセンサの劣化防止方法。

【請求項 16】請求項 11～15 のいずれか 1 項に記載のガスセンサの劣化防止方法において、

前記交番電流は、その通電時間が 5 秒以上であって、周波数が前記交番電流の通電時間（秒）に 0.1～0.5 を乗算することにより得られる周波数であることを特徴

10

20

30

40

50

とするガスセンサの劣化防止方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、車両の排気ガスや大気中に含まれる $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等の酸化物や、 $\text{CO}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_m$ 等の可燃ガスを測定するガスセンサ及びガスセンサの劣化防止方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、燃焼ガス等の被測定ガス中の $\text{NO}_x$ を測定する方法として、 $\text{Rh}$ の $\text{NO}_x$ 還元性を利用し、ジルコニア等の酸素イオン導伝性の固体電解質上に $\text{Pt}$ 電極及び $\text{Rh}$ 電極を形成したセンサを用い、これら両電極間の起電力を測定するようにした手法が知られている。

【0003】しかしながら、そのようなセンサは、被測定ガスである燃焼ガス中に含まれる酸素濃度の変化によって、起電力が大きく変化するばかりでなく、 $\text{NO}_x$ の濃度変化に対して起電力変化が小さく、そのためにノイズの影響を受けやすいという問題がある。

【0004】また、 $\text{NO}_x$ の還元性を引き出すためには、 $\text{CO}$ 等の還元ガスが必須になることから、一般に、大量の $\text{NO}_x$ が発生する燃料過少の燃焼条件下では、 $\text{CO}$ の発生量が $\text{NO}_x$ の発生量を下回るようになるため、そのような燃焼条件下に形成される燃焼ガスでは、測定ができないという欠点があった。

【0005】前記問題点を解決するために、被測定ガスの存在空間に連通した第1の内部空所と該第1の内部空所に連通した第2の内部空所に $\text{NO}_x$ 分解能力の異なるポンプ電極を配した $\text{NO}_x$ センサと、第1の内部空所内の第1のポンプセルで $\text{O}_2$ 濃度を調整し、第2の内部空所に配された分解ポンプセルで $\text{NO}$ を分解し、分解ポンプに流れるポンプ電流から $\text{NO}_x$ 濃度を測定する方法が、例えば特開平8-271476号公報に開示されている。

【0006】更に、特開平9-113484号公報には、酸素濃度が急変した場合であっても第2の内部空所内の酸素濃度が一定に制御されるように、第2の内部空所内に補助ポンプ電極を配したセンサ素子が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来のガスセンサにおいては、図8に示すように、実機での耐久試験等により、検出電流値（ポンプ電流値）が小さくなるという経時変化が認められた。図8は、初期段階での検出特性（実線a参照）と、24時間耐久試験を行った後の検出特性（実線b参照）を示すものである。

【0008】そして、例えば $\text{NO}$ 濃度の高い条件下にガスセンサを曝した場合に、その経時変化によって検出電流値が低下することが認められた。その他、水や未燃ガ

ス成分の吸着等によっても、前記 $\text{NO}$ の高濃度条件下の場合ほどではないが、やはり検出電流値が低下することが認められた。

【0009】この原因は、被測定ガス成分を測定するための検出電極の触媒性自体が低下しているものと考えられる。

【0010】本発明はこのような課題を考慮してなされたものであり、検出電極の触媒機能を活性化させることができ、経時変化によって検出電流値が落ち込むなどの精度劣化を防止することができ、耐久性の十分なガスセンサ及びガスセンサの劣化防止方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に係るガスセンサは、外部空間に接する固体電解質にて区画形成された処理空間にガス導入口を通じて導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記処理空間における酸素分圧を所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる被測定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記被測定ガス成分を測定するガスセンサにおいて、前記測定用ポンプ手段の検出電極を活性化するための電極活性化手段を設けて構成する。

【0012】まず、外部空間から処理空間内に導入された被測定ガスのうち、酸素が主ポンプ手段によってポンピング処理され、処理空間内の酸素は所定濃度に調整される。

【0013】前記主ポンプ手段にて所定の酸素濃度に調整された被測定ガスは、次の測定用ポンプ手段に導かれる。測定用ポンプ手段は、導かれた前記被測定ガスのうち、酸素をポンピング処理する。そして、前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される酸素の量に応じて該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて被測定ガス中の所定ガス成分の量が求められることとなる。

【0014】そして、例えばメンテナンス時に、あるいは定期的に、電極活性化手段を通じて前記測定用ポンプ手段の検出電極が活性化される。これにより、検出電極の触媒機能が回復され、経時変化によって検出電流値が落ち込むなどの精度劣化を防止することができ、耐久性の向上を図ることができる。

【0015】そして、前記構成において、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる酸素をポンピング処理する補助ポンプ手段を設けるようにしてもよい。

【0016】また、前記構成において、前記電極活性化

手段に、前記測定用ポンプ手段に選択的に交番電流を流すための交番電流供給手段を設けるようにしてもよい。これにより、前記交番電流供給手段を通じて測定用ポンプ手段に交番電流が流れ、測定ポンプ手段の検出電極が活性化されることになる。この活性化によって検出電極の触媒機能が回復する。この場合、前記測定用ポンプ手段に交番電流を流す際に、少なくとも主ポンプ手段の動作を停止させる手段を設けることが好ましい。検出電極を効率よく活性化させることができるからである。前記交流電流の振幅としては、センサ素子が黒化しない程度

【0017】また、前記構成において、前記電極活性化手段に、前記主ポンプ手段に選択的に交番電流を流すための交番電流供給手段を設けるようにしてもよい。主ポンプ手段に交番電流を流すことにより、測定用ポンプ手段の処理雰囲気が交番的に変化し、結果的に検出電極が活性化されて、検出電極の触媒機能が回復する。

【0018】また、前記構成において、前記電極活性化手段に、前記補助ポンプ手段に選択的に交番電流を流すための交番電流供給手段を設けるようにしてもよい。補助ポンプ手段に交番電流を流すことにより、測定用ポンプ手段の処理雰囲気が交番的に変化し、結果的に検出電極が活性化されて、検出電極の触媒機能が回復する。

【0019】この場合、前記補助ポンプ手段に交番電流を流す際に、前記主ポンプ手段の動作を停止させる手段を設けることが好ましい。検出電極を効率よく活性化させることができるからである。

【0020】前記交番電流は、その通電時間が5秒以上であって、周波数は前記交番電流の通電時間（秒）に0.1～0.5を乗算することにより得られる周波数であることが好ましい。

【0021】次に、本発明は、外部空間に接する固体電解質にて区画形成された処理空間にガス導入口を通じて導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記処理空間における酸素分圧を所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる被測定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記被測定ガス成分を測定するガスセンサの劣化防止方法であって、前記被測定ガス成分を測定するための検出電極に対し活性化処理を行って、前記検出電極の触媒機能を回復させることを特徴とする。

【0022】これにより、検出電極の触媒機能を活性化させることができ、経時変化によって検出電流値が落ち込むなどの精度劣化を防止することができ、ガスセンサ

の耐久性の向上を図ることができる。

【0023】なお、前記ガスセンサに、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる酸素をポンピング処理する補助ポンプ手段を設けるようにしてもよい。

【0024】前記活性化処理としては、前記測定用ポンプ手段に選択的に交番電流を流すようにしてもよい。この場合、前記測定用ポンプ手段に交番電流を流す際に、少なくとも主ポンプ手段の動作を停止させることが好ましい。前記交流電流の振幅としては、センサ素子が黒化しない程度の電圧を選ぶことが好ましい。

【0025】また、前記活性化処理としては、前記主ポンプ手段に選択的に交番電流を流すようにしてもよいし、前記補助ポンプ手段に選択的に交番電流を流すようにしてもよい。前記補助ポンプ手段に交番電流を流す際に、前記主ポンプ手段の動作を停止させることが好ましい。

【0026】前記交番電流は、その通電時間が5秒以上であって、周波数は、該交番電流の通電時間（秒）に0.1～0.5を乗算することにより得られる周波数であることが好ましい。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るガスセンサ及びガスセンサの劣化防止方法について、例えば車両の排気ガスや大気中に含まれるNO、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等の酸化物や、CO、C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>等の可燃ガスを測定するガスセンサに適用したいくつかの実施の形態例を図1～図7を参照しながら説明する。

【0028】まず、第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aは、図1及び図2に示すように、ZrO<sub>2</sub>等の酸素イオン導伝性固体電解質を用いたセラミックスによりなる例えば6枚の固体電解質層12a～12fが積層されて構成されたセンサ素子14を有する。

【0029】このセンサ素子14は、下から1層目及び2層目が第1及び第2の基板層12a及び12bとされ、下から3層目及び5層目が第1及び第2のスペーサ層12c及び12eとされ、下から4層目及び6層目が第1及び第2の固体電解質層12d及び12fとされている。

【0030】第2の基板層12bと第1の固体電解質層12dとの間には、酸化物測定の基準となる基準ガス、例えば大気を導入される空間（基準ガス導入空間16）が、第1の固体電解質層12dの下面、第2の基板層12bの上面及び第1のスペーサ層12cの側面によって区画、形成されている。

【0031】そして、第2の固体電解質層12fの下面と第1の固体電解質層12dの上面との間には、被測定ガス中の酸素分圧を調整するための第1室18と、被測定ガス中の酸素分圧を微調整し、更に被測定ガス中の酸化物、例えば窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）を測定するための第

2室20が区画、形成される。

【0032】そして、この第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aは、第2のスペーサ層12eの前端部に空間部22が形成され、該空間部22の前端開口はガス導入口24を構成する。また、前記空間部22と前記第1室18は、第1の拡散律速部26を介して連通され、第1室18と第2室20は、第2の拡散律速部28を介して連通されている。

【0033】ここで、第1及び第2の拡散律速部26及び28は、第1室18及び第2室20にそれぞれ導入される被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与するものであり、図1の例では、被測定ガスを導入することができる所定の断面積を有した縦長のスリットとして形成されている。これら縦長のスリットは、共に第2のスペーサ層12eの幅方向ほぼ中央部分に形成されている。

【0034】なお、第2の拡散律速部28を構成するスリット内に、 $ZrO_2$ 等からなる多孔質体を充填、配置して、前記第2の拡散律速部28の拡散抵抗が第1の拡散律速部26の拡散抵抗よりも大きくするようにしてもよい。第2の拡散律速部28の拡散抵抗は第1の拡散律速部26のそれよりも大きい方が好ましいが、小さくても問題はない。

【0035】そして、前記第2の拡散律速部28を通じて、第1室18内の雰囲気ガスが所定の拡散抵抗の下に第2室20内に導入されることとなる。

【0036】前記空間部22は、外部空間の被測定ガス中に発生する粒子物（スート、オイル燃焼物等）が第1室18の入口付近にて詰まるということを回避するための目詰まり防止部として機能するものであり、より高精度に $NO_x$ 成分を測定することが可能となる。

【0037】また、前記第2の固体電解質層12fの下面のうち、前記第1室18を形づくる下面全面に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極（例えばAu1%を含むPt・ $ZrO_2$ のサーメット電極）からなる内側ポンプ電極30が形成され、前記第2の固体電解質層12fの上面のうち、前記内側ポンプ電極30に対応する部分に、外側ポンプ電極32が形成されており、これら内側ポンプ電極30、外側ポンプ電極32並びにこれら両電極30及び32間に挟まれた第2の固体電解質層12fにて電気化学的なポンプセル、即ち、主ポンプセル34が構成されている。

【0038】そして、前記主ポンプセル34における内側ポンプ電極30と外側ポンプ電極32間に、外部の可変電源36を通じて所望の制御電圧（ポンプ電圧） $V_p$ を印加して、外側ポンプ電極32と内側ポンプ電極30間に正方向あるいは負方向にポンプ電流 $I_p$ を流すことにより、前記第1室18内における雰囲気中の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは外部空間の酸素を第1室18内に汲み入れることができるようになっている。

【0039】また、前記第1の固体電解質層12dの下

面のうち、基準ガス導入空間16に露呈する部分に基準電極38が形成されており、前記内側ポンプ電極30及び基準電極38並びに第2の固体電解質層12f、第2のスペーサ層12e及び第1の固体電解質層12dによって、電気化学的なセンサセル、即ち、制御用酸素分圧検出セル40が構成されている。

【0040】この制御用酸素分圧検出セル40は、第1室18内の雰囲気ガスと基準ガス導入空間16内の基準ガス（大気）との間の酸素濃度差に基づいて、内側ポンプ電極30と基準電極38との間に発生する起電力を通じて、前記第1室18内の雰囲気ガスの酸素分圧が検出できるようになっている。

【0041】検出された酸素分圧値は可変電源36をフィードバック制御するために使用され、具体的には、第1室18内の雰囲気ガスの酸素分圧が、次の第2室20において酸素分圧の制御を行い得るのに十分な低い所定の値となるように、主ポンプ用のフィードバック制御系42を通じて主ポンプセル34のポンプ動作が制御される。

【0042】このフィードバック制御系42は、内側ポンプ電極30の電位と基準電極38の電位の差（検出電圧 $V_1$ ）が、所定の電圧レベルとなるように、外側ポンプ電極32と内側ポンプ電極30間のポンプ電圧 $V_p$ をフィードバック制御する回路構成を有する。この場合、内側ポンプ電極30は接地とされる。

【0043】従って、主ポンプセル34は、第1室18に導入された被測定ガスのうち、酸素を前記ポンプ電圧 $V_p$ のレベルに応じた量ほど汲み出す、あるいは汲み入れる。そして、前記一連の動作が繰り返されることによって、第1室18における酸素濃度は、所定レベルにフィードバック制御されることになる。この状態で、外側ポンプ電極32と内側ポンプ電極30間に流れるポンプ電流 $I_p$ は、被測定ガス中の酸素濃度と第1室18の制御酸素濃度との差を示しており、被測定ガス中の酸素濃度の測定に用いることができる。

【0044】なお、前記内側ポンプ電極30及び外側ポンプ電極32を構成する多孔質サーメット電極は、Pt等の金属と $ZrO_2$ 等のセラミックスとから構成されることになるが、被測定ガスに接触する第1室18内に配置される内側ポンプ電極30は、測定ガス中のNO成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いる必要があり、例えば $La_3CuO_4$ 等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とPt族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料にAuとPt族金属の合金を用いる場合は、Au添加量を金属成分全体の0.03～35vol%にすることが好ましい。

【0045】また、この第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aにおいては、前記第1の固体電解質層12d

10

20

30

40

50

の上面のうち、前記第2室20を形づくる上面であって、かつ第2の拡散律速部28から離間した部分に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる検出電極50が形成され、この検出電極50を被覆するように、第3の拡散律速部52を構成するアルミナ膜が形成されている。そして、該検出電極50、前記基準電極38及び第1の固体電解質層12dによって、電気化学的なポンプセル、即ち、測定用ポンプセル54が構成される。

【0046】前記検出電極50は、被測定ガス成分たるNO<sub>x</sub>を還元し得る金属とセラミックスとしてのジルコニアからなる多孔質サーメットにて構成され、これによって、第2室20内の雰囲気中に存在するNO<sub>x</sub>を還元するNO<sub>x</sub>還元触媒として機能するほか、前記基準電極38との間に、直流電源56を通じて一定電圧V<sub>p2</sub>（例えば450mV）が印加されることによって、第2室20内の雰囲気中の酸素を基準ガス導入空間16に汲み出せるようになっている。この測定用ポンプセル54のポンプ動作によって流れるポンプ電流I<sub>p2</sub>は、電流計68によって検出されるようになっている。

【0047】前記定電圧（直流）電源56は、第3の拡散律速部52により制限されたNO<sub>x</sub>の流入下において、測定用ポンプセル54で分解時に生成した酸素のポンピングに対して限界電流を与える大きさの電圧を印加できるようにしている。

【0048】一方、前記第2の固体電解質層12fの下面のうち、前記第2室20を形づくる下面全面には、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極（例えばAu1%を含むPt・ZrO<sub>2</sub>のサーメット電極）からなる補助ポンプ電極60が形成されており、該補助ポンプ電極60、前記第2の固体電解質層12f及び主ポンプセルの外側ポンプ電極32にて補助的な電気化学的ポンプセル、即ち、補助ポンプセル62が構成されている。

【0049】前記補助ポンプ電極60は、前記主ポンプセル34における内側ポンプ電極30と同様に、被測定ガス中のNO成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いている。この場合、例えばLa<sub>3</sub>CuO<sub>4</sub>等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とPt族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料にAuとPt族金属の合金を用いる場合は、Au添加量を金属成分全体の0.03～35vol%にすることが好ましい。

【0050】そして、前記補助ポンプセル62における補助ポンプ電極60と外側ポンプ電極32間に、外部の直流電源64を通じて所望の一定電圧V<sub>p3</sub>（例えば450mV）を印加することにより、第2室20内の雰囲気中の酸素を外部空間に汲み出せるようになっている。

【0051】これによって、第2室20内の雰囲気中の酸素分圧が、実質的に被測定ガス成分（NO<sub>x</sub>）が還元又

は分解され得ない状況下で、かつ目的成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値とされる。この場合、第1室18における主ポンプセル34の働きにより、この第2室20内に導入される酸素の量の変化は、被測定ガスの変化よりも大幅に縮小されるため、第2室20における酸素分圧は精度よく一定に制御される。

【0052】従って、前記構成を有する第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aでは、前記第2室20内において酸素分圧が制御された被測定ガスは、検出電極50に導かれることとなる。

【0053】また、この第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aでは、図2に示すように、第1及び第2の基板層12a及び12bにて上下から挟まれた形態において、外部からの給電によって発熱するヒータ70が埋設されている。このヒータ70は、酸素イオンの導電性を高めるために設けられるもので、該ヒータ70の上下面には、第1及び第2の基板層12a及び12bとの電気的絶縁を得るために、アルミナ等の絶縁層72が形成されている。

【0054】前記ヒータ70は、第1室18から第2室20の全体にわたって配設されており、これによって、第1室18及び第2室20がそれぞれ所定の温度に加熱され、併せて主ポンプセル34、制御用酸素分圧検出セル40及び測定用ポンプセル54も所定の温度に加熱、保持されるようになっている。

【0055】ここで、第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aの動作について説明する。まず、ガスセンサ10Aの先端部側が外部空間に配置され、これによって、被測定ガスは、空間部22及び第1の拡散律速部26を通じて所定の拡散抵抗の下に、第1室18に導入される。この第1室18に導入された被測定ガスは、主ポンプセル34を構成する外側ポンプ電極32及び内側ポンプ電極30間に所定のポンプ電圧V<sub>p1</sub>が印加されることによって引き起こされる酸素のポンピング作用を受け、その酸素分圧が所定の値、例えば10<sup>-7</sup>atmとなるように制御される。この制御は、フィードバック制御系42を通じて行われる。

【0056】なお、第1の拡散律速部26は、主ポンプセル34にポンプ電圧V<sub>p1</sub>を印加した際に、被測定ガス中の酸素が測定空間（第1室18）に拡散流入する量を絞り込んで、主ポンプセル34に流れる電流を抑制する働きをしている。

【0057】また、第1室18内においては、外部の被測定ガスによる加熱、更にはヒータ70による加熱環境下においても、内側ポンプ電極30にて雰囲気中のNO<sub>x</sub>が還元されない酸素分圧下の状態、例えばNO→1/2N<sub>2</sub>+1/2O<sub>2</sub>の反応が起こらない酸素分圧下の状況が形成されている。これは、第1室18内において、被測定ガス（雰囲気）中のNO<sub>x</sub>が還元されると、後段の第2室20内でのNO<sub>x</sub>の正確な測定ができなくなるか

らであり、この意味において、第1室18内において、 $\text{NO}_x$ の還元に関与する成分（ここでは、内側ポンプ電極30の金属成分）にて $\text{NO}_x$ が還元され得ない状況を形成する必要がある。具体的には、前述したように、内側ポンプ電極30に $\text{NO}_x$ 還元性の低い材料、例えばAuとPtの合金を用いることで達成される。

【0058】そして、前記第1室18内のガスは、第2の拡散律速部28を通じて所定の拡散抵抗の下に、第2室20に導入される。この第2室20に導入されたガスは、補助ポンプセル62を構成する補助ポンプ電極60及び基準電極38間に電圧 $V_p3$ が印加されることによって引き起こされる酸素のポンピング作用を受け、その酸素分圧が一定の低い酸素分圧値となるように微調整される。

【0059】前記第2の拡散律速部28は、前記第1の拡散律速部26と同様に、補助ポンプセル62に電圧 $V_p3$ を印加した際に、被測定ガス中の酸素が測定空間（第2室20）に拡散流入する量を絞り込んで、補助ポンプセル62に流れるポンプ電流 $I_p3$ を抑制する働きをしている。

【0060】そして、上述のようにして第2室20内において酸素分圧が制御された被測定ガスは、第3の拡散律速部52を通じて所定の拡散抵抗の下に、検出電極50に導かれることとなる。

【0061】前記主ポンプセル34を動作させて第1室18内の雰囲気中の酸素分圧を $\text{NO}_x$ 測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御しようとしたとき、換言すれば、制御用酸素分圧検出セル40にて検出される電圧 $V_1$ が一定となるように、フィードバック制御系42を通じて可変電源36のポンプ電圧 $V_p1$ を調整したとき、被測定ガス中の酸素濃度が大きく、例えば0～20%に変化すると、通常、第2室20内の雰囲気及び検出電極50付近の雰囲気中の各酸素分圧は、僅かに変化するようになる。これは、被測定ガス中の酸素濃度が高くなると、第1室18の幅方向及び厚み方向に酸素濃度分布が生じ、この酸素濃度分布が被測定ガス中の酸素濃度により変化するためであると考えられる。

【0062】しかし、この第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aにおいては、第2室20に対して、その内部の雰囲気中の酸素分圧を常に一定に低い酸素分圧値となるように、補助ポンプセル62を設けるようにしているため、第1室18から第2室20に導入される雰囲気中の酸素分圧が被測定ガスの酸素濃度に応じて変化しても、前記補助ポンプセル62のポンプ動作によって、第2室20内の雰囲気中の酸素分圧を常に一定の低い値とすることができ、その結果、 $\text{NO}_x$ の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御することができる。

【0063】そして、検出電極50に導入された被測定ガスの $\text{NO}_x$ は、該検出電極50の周りにおいて還元又は分解されて、例えば $\text{NO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$ の反

応が引き起こされる。このとき、測定用ポンプセル54を構成する検出電極50と基準電極38との間には、酸素が第2室20から基準ガス導入空間16側に汲み出される方向に、所定の電圧 $V_p2$ 、例えば430mV（700℃）が印加される。

【0064】従って、測定用ポンプセル54に流れるポンプ電流 $I_p2$ は、第2室20に導かれる雰囲気中の酸素濃度、即ち、第2室20内の酸素濃度と検出電極50にて $\text{NO}_x$ が還元又は分解されて発生した酸素濃度との和に比例した値となる。

【0065】この場合、第2室20内の雰囲気中の酸素濃度は、補助ポンプセル62にて一定に制御されていることから、前記測定用ポンプセル54に流れるポンプ電流 $I_p2$ は、 $\text{NO}_x$ の濃度に比例することになる。また、この $\text{NO}_x$ の濃度は、第3の拡散律速部52にて制限される $\text{NO}_x$ の拡散量に対応していることから、被測定ガスの酸素濃度が大きく変化したとしても、測定用ポンプセル54から電流計58を通じて正確に $\text{NO}_x$ 濃度を測定することが可能となる。

【0066】このことから、測定用ポンプセル54におけるポンプ電流値 $I_p1$ は、ほとんどが $\text{NO}_x$ が還元又は分解された量を表し、そのため、被測定ガス中の酸素濃度に依存するようなこともない。

【0067】そして、この第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aにおいては、前記検出電極50を活性化処理するための電極活性化手段100を有する。この電極活性化手段100は、検出電極50と基準電極38間に選択的に交番電流を流すための交番電流供給手段102を有する。この交番電流供給手段102は、検出電極50と基準電極38間に交番電流を流すための交流電源104と、測定用ポンプセル54に接続すべき電源として直流電源56と交流電源104とを選択的に切り換える第1のスイッチング回路106とを有して構成されている。

【0068】また、センサ素子14の温度として所定の電流（検出電極50と基準電極38間のポンプ電流 $I_p2$ ）が流れる温度となるようにヒータ70の出力が設定される。

【0069】前記電極活性化手段100は、前記交番電流供給手段102に加えて、主ポンプセル34の動作を選択的に停止させる第2のスイッチング回路108と、補助ポンプセル62の動作を選択的に停止させる第3のスイッチング回路110とを有する。

【0070】これらのスイッチング回路106、108及び110の切り換えは、センサ素子14と共に設置されるコントローラ120からの切換信号 $S_c1$ 、 $S_c2$ 及び $S_c3$ に基づいて行われる。例えば、図示しない操作パネルのセンサ・メンテナンス・キーを操作することによってコントローラ120にメンテナンス要求信号 $S_i$ が入力されると、コントローラ120は、該要求信号

Siの入力に基づいて、第2及び第3のスイッチング回路108及び110に動作停止を示す切換信号Sc2及びSc3を出力する。

【0071】第2及び第3のスイッチング回路108及び110は、コントローラ120からの切換信号Sc2及びSc3の入力に基づいて、それぞれスイッチS2及びS3をオフし、主ポンプセル34及び補助ポンプセル62の動作を停止させる。

【0072】その後、コントローラ120は、第1のスイッチング回路106に対して交流電源104への切り換えを示す切換信号Sc1を出力する。第1のスイッチング回路106は、コントローラ120からの前記切換信号Sc1の入力に基づいて、スイッチS1を交流電源104側に切り換え、これによって、検出電極50と基準電極38間には交番電流が流れることになる。

【0073】測定用ポンプセル54に交番電流を流すことにより、検出電極50が活性化され、検出電極50の触媒機能が回復することとなる。特に、主ポンプセル34及び補助ポンプセル62での動作を停止させているため、検出電極50が効率よく活性化されることになる。

【0074】そして、一定の期間、例えば検出電極50の活性化に必要な時間が経過すると、あるいは、操作パネルにあるセンサ・メンテナンス・キーを再度操作すると、コントローラ120は、第2及び第3のスイッチング回路108及び110に動作再開を示す切換信号Sc2及びSc3を出力する。

【0075】第2及び第3のスイッチング回路108及び110は、コントローラ120からの前記切換信号Sc2及びSc3の入力に基づいて、それぞれスイッチS2及びS3をオンし、主ポンプセル34及び補助ポンプセル62の動作を再開させる。

【0076】その後、コントローラ120は、第1のスイッチング回路106に対して今度は直流電源56への切り換えを示す切換信号Sc1を出力する。第1のスイッチング回路106は、コントローラ120からの前記切換信号Sc1の入力に基づいて、スイッチS1を直流電源56側に切り換え、これによって、検出電極50と基準電極38間には直流電圧Vp2が印加されることになり、通常のNOxの測定動作が行われる。

【0077】ここで、3つの実験例（便宜的に第1、第2及び第3の実験例と記す）を示す。第1の実験例は、電極活性化手段を動作させて交番電流を検出電極に流す時間（処理時間）を5秒、30秒及び60秒とした場合の回復効果を前記交番電流の周波数（処理周波数）を変化させて見たものである。回復効果の変化は低下率の変動（％）で示した。即ち、低下率変動が0％とは、完全に回復されたことを示し、例えば低下率変動が－10％とは、完全な回復に対して10％程度回復していない状態を示す。

【0078】第1の実験例の結果を図3に示す。この結果から、処理時間を5秒としたものは、処理周波数が0.5Hzのとき、100％回復しているが、処理周波数が6Hzのとき、約－12％程度回復しない状態となり、処理周波数を30Hzとした場合には、約－25％程度回復しない状態となっている。

【0079】処理時間を30秒としたものは、処理周波数が6Hzのとき、100％回復しているが、処理周波数を30Hzとした場合には、約－16％程度回復しない状態となっている。しかし、その変動幅は処理時間5秒のものよりも小さい。

【0080】処理時間を60秒としたものは、処理周波数が6Hzのとき、100％回復しているが、処理周波数を30Hzとした場合には、約－8％程度回復しない状態となっている。しかし、その変動幅は処理時間5秒や30秒のものよりも小さい。

【0081】実用レベルを考えた場合、低下率変動は大きくとも－5％～－8％の範囲である。この第1の実験例でみれば、処理時間5秒のとき、0.5～2.5Hzであり、処理時間30秒のとき、6～15Hzであり、処理時間60秒のとき、6～25Hzが好ましい範囲となる。

【0082】この範囲を一般的に示すと、処理時間（交番電流の通電時間）は5秒以上であって、周波数はこの処理時間（秒）に0.1～0.5を乗算することにより得られる周波数となる。また、交番電流の振幅としては、センサ素子14が黒化しない程度の電圧を選ぶことが好ましい。

【0083】第2の実験例は、所定の測定条件下で24時間耐久試験を行った後に、電極活性化手段100を動作させ、検出電極50の活性化が時間の経過に従ってどのように進行するかをみたものである。

【0084】この第2の実験例では、被測定ガスの雰囲気はCO=1％、O<sub>2</sub>=0.5％、残りをN<sub>2</sub>として、検出電極50でNO=1000ppmを測定する条件に設定した。このときのヒータ出力は12Wである。また、交番電流供給手段102における交流電源104の設定は、振幅を±1.5V、処理周波数を6Hzとした。

【0085】実験結果を図4に示す。この図4において、縦軸は、NO=1000ppmを検出したときの規定の電流値と実際の電流値との変化率（％）を示し、横軸は電極活性化手段100の動作開始からの累積処理時間（秒）を示す。

【0086】この実験結果から、電極活性化手段100の動作開始から25秒後には、検出電極50の触媒機能が100％回復していることがわかる。

【0087】第3の実験例は、第1の実験例と同じ測定条件下で、電極活性化手段100による検出電極50の活性化処理を行った場合と行わない場合とで、検出電流値（ポンプ電流値Ip2）がどのように変化するかをみ

10

20

30

40

50

たものである。実験結果を図5に示す。この図5において、活性化処理を行った場合の特性を実線aで示し、活性化処理を行わなかった場合の特性を一点鎖線bで示す。

【0088】この実験結果から、検出電極50に対して活性化処理を行わなかった場合は、時間の経過と共に、検出電流値（ポンプ電流値I<sub>p2</sub>）が低下していくが、検出電極50に対して活性化処理を行った場合は、時間の経過に関係なく、一定の検出電流値を示している。

【0089】このように、第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aにおいては、例えばメンテナンス時に、あるいは定期的に、電極活性化手段100を通じて前記測定用ポンプセル54の検出電極50を活性化するようにしている。これにより、検出電極50の触媒機能が回復され、経時変化によって検出電流値が落ち込むなどの精度劣化を防止することができ、耐久性の向上を図ることができる。

【0090】次に、第2の実施の形態に係るガスセンサ10Bについて図6を参照しながら説明する。なお、図2と対応するものについては同符号を付してその重複説明を省略する。

【0091】この第2の実施の形態に係るガスセンサ10Bは、図6に示すように、第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aとほぼ同じ構成を有するが、電極活性化手段100が、主ポンプセル34の外側ポンプ電極32と内側ポンプ電極30間に選択的に交番電流を流すための交番電流供給手段130を有する点で異なる。

【0092】この交番電流供給手段130は、外側ポンプ電極32と内側ポンプ電極30間に交番電流を流すための交流電源132と、主ポンプセル34に接続すべき電源として可変電源36と交流電源132とを選択的に切り換える第4のスイッチング回路134とを有して構成されている。

【0093】この場合も、センサ素子14の温度として所定の電流（検出電極50と基準電極38間のポンプ電流値I<sub>p2</sub>）が流れる温度となるようにヒータ70の出力が設定され、前記第4のスイッチング回路134の切り換えは、センサ素子14と共に設置されるコントローラ120からの切換信号Sc4に基づいて行われる。

【0094】例えば、図示しない操作パネルのセンサ・メンテナンス・キーを操作することによってコントローラ120にメンテナンス要求信号Siが入力されると、コントローラ120は、該要求信号Siの入力に基づいて、第4のスイッチング回路134に対して交流電源132への切り換えを示す切換信号Sc4を出力する。第4のスイッチング回路134は、コントローラ120からの前記切換信号Sc4の入力に基づいて、スイッチS4を交流電源132側に切り換え、これによって、外側ポンプ電極32と内側ポンプ電極30間には交番電流が流れることになる。このとき、測定用ポンプセル54及

び補助ポンプセル62は、直流電圧V<sub>p2</sub>及びV<sub>p3</sub>（共に450mV）が印加されて、通常のポンプ動作が行われている。

【0095】主ポンプセル34に交番電流を流すことにより、第1室18の処理雰囲気が交替的に変化し、これに伴って第2室20の処理雰囲気も交替的に変化する。その結果、検出電極50が活性化されて、検出電極50の触媒機能が回復することとなる。

【0096】そして、一定の期間、例えば検出電極50の活性化に必要な時間が経過すると、あるいは、操作パネルにあるセンサ・メンテナンス・キーを再度操作すると、コントローラ120は、第4のスイッチング回路134に対して今度は可変電源36への切り換えを示す切換信号Sc4を出力する。第4のスイッチング回路134は、コントローラ120からの前記切換信号Sc4の入力に基づいて、スイッチS4を可変電源36側に切り換え、これによって、主ポンプセル34の外側ポンプ電極32と内側ポンプ電極30間にはフィードバック制御系42によって制御されたポンプ電圧V<sub>p1</sub>が印加されることになり、通常のNO<sub>x</sub>の測定動作が行われる。

【0097】このように、第2の実施の形態に係るガスセンサ10Bにおいては、第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aと同様に、検出電極50の触媒機能が回復され、経時変化によって検出電流値が落ち込むなどの精度劣化を防止することができ、耐久性の向上を図ることができる。

【0098】特に、この第2の実施の形態においては、すべてのポンプセル34、54及び62を動作させた状態で検出電極50の活性化を行うようにしているため、主ポンプセル34における内側ポンプ電極30及び外側ポンプ電極32、並びに補助ポンプセル62における補助ポンプ電極60に対する回復処理を同時に行うことができる。

【0099】次に、第3の実施の形態に係るガスセンサ10Cについて図7を参照しながら説明する。なお、図2と対応するものについては同符号を付してその重複説明を省略する。

【0100】この第3の実施の形態に係るガスセンサ10Cは、図7に示すように、第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aとほぼ同じ構成を有するが、電極活性化手段100が、補助ポンプセル62の補助ポンプ電極60と外側ポンプ電極32間に選択的に交番電流を流すための交番電流供給手段140と、主ポンプセル34の動作を選択的に停止させる第2のスイッチング回路108を有する点で異なる。

【0101】前記交番電流供給手段140は、補助ポンプ電極60と外側ポンプ電極32間に交番電流を流すための交流電源142と、補助ポンプセル62に接続すべき電源として直流電源64と交流電源142とを選択的に切り換える第5のスイッチング回路144とを有して

10

20

30

40

50

構成されている。

【0102】この場合も、センサ素子14の温度として所定の電流（検出電極50と基準電極38間のポンプ電流値 $I_p$ 2）が流れる温度となるようにヒータ70の出力が設定され、前記第2及び第5のスイッチング回路108及び144の切り換えは、センサ素子14と共に設置されるコントローラ120からの切換信号Sc2及びSc5に基づいて行われる。

【0103】例えば、図示しない操作パネルのセンサ・メンテナンス・キーを操作することによってコントローラ120にメンテナンス要求信号Siが入力されると、コントローラ120は、該要求信号Siの入力に基づいて、第2のスイッチング回路108に動作停止を示す切換信号Sc2を出力する。

【0104】第2のスイッチング回路108は、コントローラ120からの切換信号Sc2の入力に基づいて、スイッチS2をオフし、主ポンプセル34の動作を停止させる。

【0105】その後、コントローラ120は、第5のスイッチング回路144に対して交流電源142への切り換えを示す切換信号Sc5を出力する。第5のスイッチング回路144は、コントローラ120からの前記切換信号Sc5の入力に基づいて、スイッチS5を交流電源142側に切り換え、これによって、補助ポンプ電極60と外側ポンプ電極32間には交番電流が流れることになる。このとき、測定用ポンプセル54は、直流電圧Vp2（450mV）が印加されて、通常のポンプ動作が行われている。

【0106】補助ポンプセル62に交番電流を流すことにより、第2室20の処理雰囲気が交番的に変化することから、これに伴って検出電極50が活性化され、検出電極50の触媒機能が回復することとなる。特に、主ポンプセル34での動作を停止させるようにしているため、検出電極50が効率よく活性化されることになる。

【0107】そして、一定の期間、例えば検出電極50の活性化に必要な時間が経過すると、あるいは、操作パネルのセンサ・メンテナンス・キーを再度操作すると、コントローラ120は、第2のスイッチング回路108に動作再開を示す切換信号Sc2を出力する。

【0108】第2のスイッチング回路108は、コントローラ120からの前記切換信号Sc2の入力に基づいて、スイッチS2をオンし、主ポンプセル34の動作を再開させる。

【0109】その後、コントローラ120は、第5のスイッチング回路144に対して今度は直流電源64への切り換えを示す切換信号Sc5を出力する。第5のスイッチング回路144は、コントローラ120からの前記切換信号Sc5の入力に基づいて、スイッチS5を直流電源64側に切り換え、これによって、補助ポンプ電極60と外側ポンプ電極32間には直流電圧Vp3が印加

されることになり、通常のNOxの測定動作が行われる。

【0110】このように、第3の実施の形態に係るガスセンサ10Cにおいては、第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aと同様に、検出電極50の触媒機能が回復され、経時変化によって検出電流値が落ち込むなどの精度劣化を防止することができ、耐久性の向上を図ることができる。

【0111】本発明の第1～第3の実施の形態に係るガスセンサ10A～10Cでは、測定すべき被測定ガス成分としてNOxを対象としたが、被測定ガス中に存在する酸素の影響を受けるNOx以外の結合酸素含有ガス成分、例えばH<sub>2</sub>OやCO<sub>2</sub>等の測定にも有効に適用することができる。

【0112】例えばCO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oを電気分解して発生したO<sub>2</sub>を酸素ポンプで汲み出す構成のガスセンサや、H<sub>2</sub>Oを電気分解することによって発生したH<sub>2</sub>をプロトンイオン伝導性固体電解質を用いてポンピング処理するガスセンサにも適用させることができる。

【0113】なお、この発明に係るガスセンサ及びガスセンサの劣化防止方法は、上述の実施の形態に限らず、この発明の要旨を逸脱することなく、種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0114】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係るガスセンサ及びガスセンサの劣化防止方法によれば、検出電極の触媒機能を効率よく活性化させるとともに、経時変化によって検出電流値が落ち込むなどの精度劣化を防止することができ、耐久性の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す平面図である。

【図2】図1におけるI-I線上の断面図である。

【図3】第1の実験例（処理時間と処理周波数による回復効果の変化をみた実験例）の結果を示す特性図である。

【図4】第2の実験例（24時間耐久試験を行った後の回復の度合いをみた実験例）の結果を示す特性図である。

【図5】第3の実験例（活性化処理を行った場合と行わない場合での検出電流値の変化をみた実験例）の結果を示す特性図である。

【図6】第2の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す断面図である。

【図7】第3の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す断面図である。

【図8】経時変化によるガスセンサの劣化状態を示す特性図である。

【符号の説明】

10A、10B、10C…ガスセンサ

14…センサ素子

36…可変電源

分圧検出セル

42…フィードバック制御系

54…測定用ポンプセル

62…補助ポンプセル

100…電極活性化手段

供給手段

104…交流電源

34…主ポンプセ

40…制御用酸素

50…検出電極

56…直流電源

64…直流電源

102…交番電流

106…第1のス\*10

\* イッチング回路

108…第2のスイッチング回路

イッチング回路

120…コントローラ

供給手段

132…交流電源

イッチング回路

140…交番電流供給手段

144…第5のスイッチング回路

ツチ

110…第3のス

130…交番電流

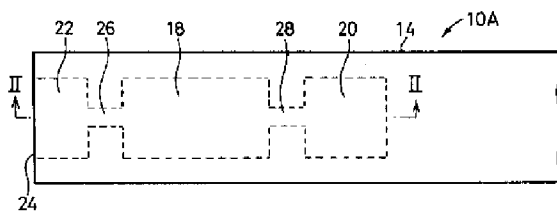
134…第4のス

142…交流電源

S1~S5…スイ

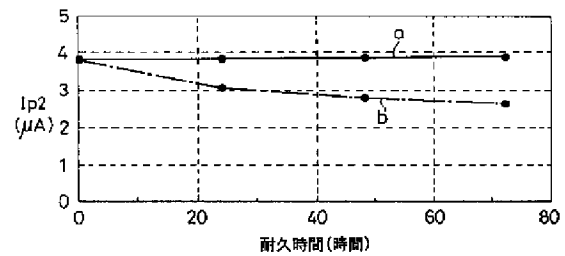
【図1】

FIG.1



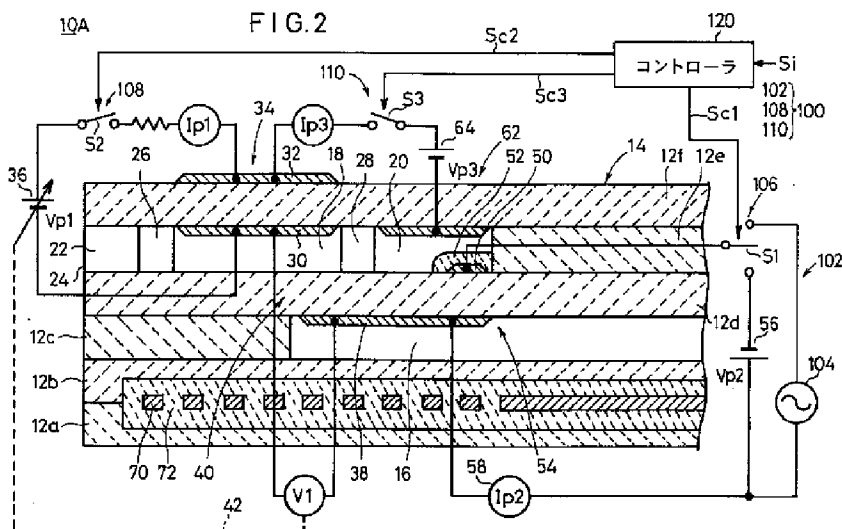
【図5】

FIG. 5



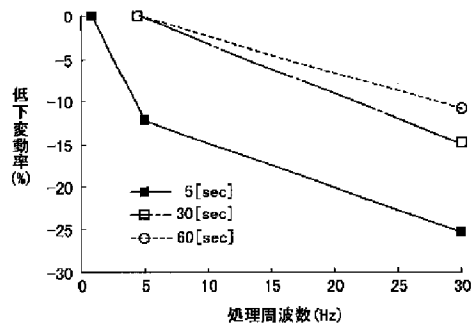
【図2】

FIG.2



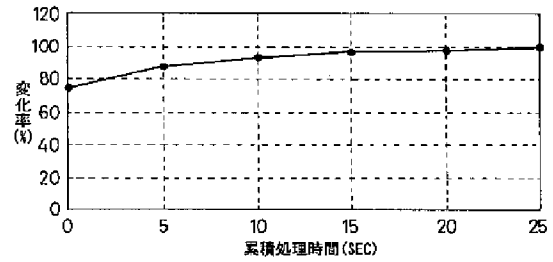
【図3】

FIG. 3



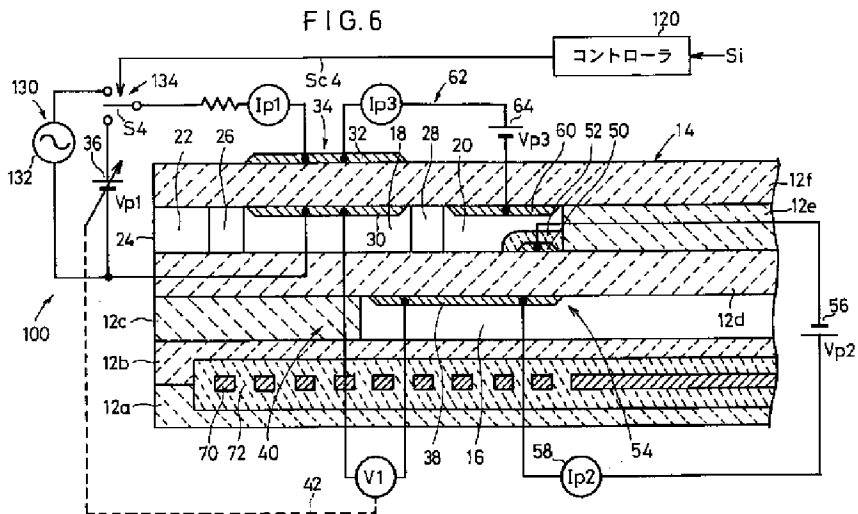
【図4】

FIG. 4



【図6】

FIG. 6



【図8】

FIG. 8

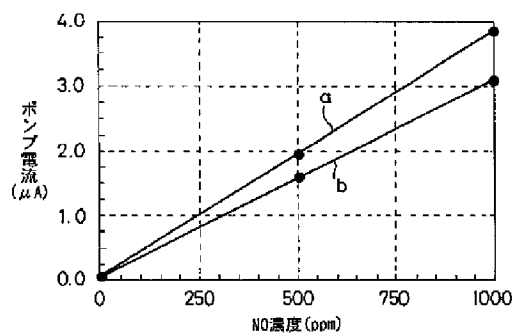
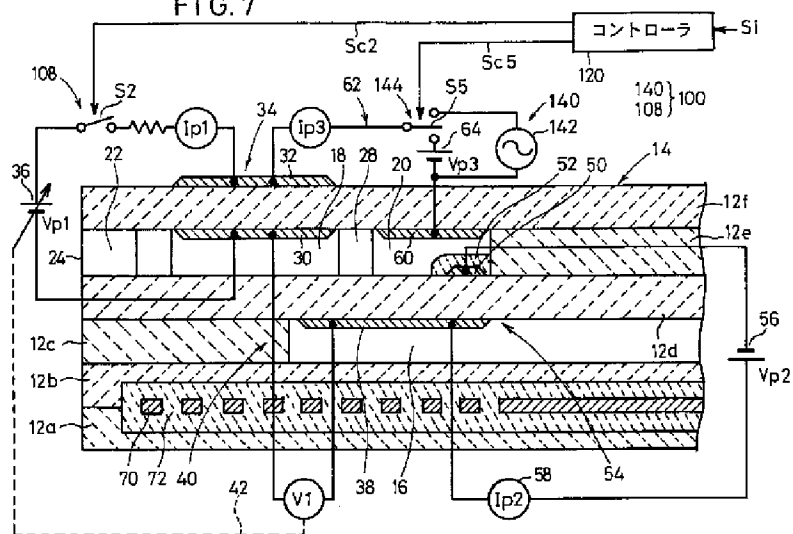


FIG. 7



(72)発明者 濱田 安彦  
愛知県名古屋市長穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内

(72)発明者 倉知 寛  
愛知県名古屋市長久区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A gas sensor comprising:

A main pumping means which carries out pumping processing of the oxygen contained in gas under test from said outer space introduced into treatment space by which section forming was carried out with a solid electrolyte which touches outer space through a gas inlet, and controls oxygen tension in said treatment space to a predetermined value into which predetermined gas constituents must have been decomposed.

A catalysis and/or electrolysis are made to decompose gas constituents under test contained in gas under test after pumping processing was carried out in said main pumping means, A pump means for measurement which carries out pumping processing of the oxygen generated by this decomposition is provided, An electrode activation means for activating a sensing electrode of said pump means for measurement in a gas sensor which measures said gas constituents under test in said gas under test based on pump current which flows into this pump means for measurement by pumping processing of said pump means for measurement.

[Claim 2]A gas sensor having a backing vacuum pump means which carries out pumping processing of the oxygen contained in the gas sensor according to claim 1 in gas under test after pumping processing was carried out in said main pumping means.

[Claim 3]A gas sensor, wherein said electrode activation means has an alternating current feeding means for sending an alternating current through said pump means for measurement selectively in the gas sensor according to claim 1 or 2.

[Claim 4]A gas sensor having a means to stop operation of a main pumping means at least, in the gas sensor according to claim 3 when sending an alternating current through said pump means for measurement.

[Claim 5]A gas sensor, wherein said electrode activation means has an alternating current

feeding means for sending an alternating current through said main pumping means selectively in the gas sensor according to claim 1 or 2.

[Claim 6]A gas sensor, wherein said electrode activation means has an alternating current feeding means for sending an alternating current through said backing vacuum pump means selectively in the gas sensor according to claim 2.

[Claim 7]A gas sensor having a means to stop operation of said main pumping means, in the gas sensor according to claim 6 when sending an alternating current through said backing vacuum pump means.

[Claim 8]A gas sensor characterized by the resistance welding time's being 5 seconds or more, and said alternating current being frequency obtained when frequency carries out the multiplication of 0.1-0.5 to resistance welding time (second) of said alternating current in a gas sensor given in any 1 paragraph of claims 3-7.

[Claim 9]It is a deterioration preventing method of a gas sensor which measures said gas constituents under test in said gas under test based on pump current which is provided with the following and flows into this pump means for measurement by pumping processing of said pump means for measurement, A deterioration preventing method of a gas sensor which performs activation to a sensing electrode for measuring said gas constituents under test, and is characterized by recovering a catalyst function of said sensing electrode.

A main pumping means which carries out pumping processing of the oxygen contained in gas under test from said outer space introduced into treatment space by which section forming was carried out with a solid electrolyte which touches outer space through a gas inlet, and controls oxygen tension in said treatment space to a predetermined value into which predetermined gas constituents must have been decomposed.

A pump means for measurement which carries out pumping processing of the oxygen which was made to decompose gas constituents under test contained in gas under test after pumping processing was carried out in said main pumping means by a catalysis and/or electrolysis, and was generated by this decomposition.

[Claim 10]A deterioration preventing method of a gas sensor, wherein said gas sensor has a backing vacuum pump means which carries out pumping processing of the oxygen contained in gas under test after pumping processing was carried out in said main pumping means in a deterioration preventing method of the gas sensor according to claim 9.

[Claim 11]A deterioration preventing method of a gas sensor, wherein said activation sends an alternating current through said pump means for measurement selectively in a deterioration preventing method of the gas sensor according to claim 9 or 10.

[Claim 12]A deterioration preventing method of a gas sensor stopping operation of a main pumping means at least in a deterioration preventing method of the gas sensor according to

claim 11 when sending an alternating current through said pump means for measurement.

[Claim 13]A deterioration preventing method of a gas sensor, wherein said activation sends an alternating current through said main pumping means selectively in a deterioration preventing method of the gas sensor according to claim 9 or 10.

[Claim 14]A deterioration preventing method of a gas sensor, wherein said activation sends an alternating current through said backing vacuum pump means selectively in a deterioration preventing method of the gas sensor according to claim 10.

[Claim 15]A deterioration preventing method of a gas sensor stopping operation of said main pumping means in a deterioration preventing method of the gas sensor according to claim 14 when sending an alternating current through said backing vacuum pump means.

[Claim 16]In a deterioration preventing method of a gas sensor of a statement, in any 1 paragraph of claims 11-15, said alternating current, A deterioration preventing method of a gas sensor the resistance welding time's being 5 seconds or more, and being the frequency obtained when frequency carries out the multiplication of 0.1-0.5 to resistance welding time (second) of said alternating current.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the deterioration preventing method of a gas sensor and a gas sensor which measures flammable gas, such as oxides contained in the exhaust gas of vehicles, or the atmosphere, such as NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O, CO, CnHm, for example.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, as a method of measuring NOx in gas under test, such as combustion gas, the NOx reduction nature of Rh is used and the technique of having measured the electromotive force between these two electrodes is known using the sensor in which Pt electrode and Rh electrode were formed on the solid electrolyte of oxygen ion conductivity, such as zirconia.

[0003]However, such a sensor has the problem that electromotive force not only changes a lot, but electromotive force change is small, therefore it tends to be influenced by a noise to the concentration change of NOx by change of the oxygen density contained in the combustion gas which is gas under test.

[0004]the fuel which a lot of NOx generally generates from reducing gas, such as CO, becoming indispensable in order to pull out the reduction nature of NOx -- under too little burning conditions, In order for the yield of CO to be less than the yield of NOx, there was a fault that measurement was impossible, in the combustion gas formed under such burning conditions.

[0005]the 1st inner cavity that was open for free passage to gas's under test existence space in order to solve said problem, and the 2nd inner cavity that was open for free passage to this 1st inner cavity -- NOx -- resolution -- with the NOx sensor which arranged the pump electrode

in which power differs.  $O_2$  concentration is adjusted by the 1st pump cell in the 1st inner cavity, NO is decomposed by the decomposition pump cell allotted in the 2nd inner cavity, and the method of measuring NOx concentration from the pump current which flows into a decomposition pump is indicated by JP,8-271476,A, for example.

[0006]Even if it is a case where an oxygen density changes suddenly, the sensor element which allotted the backing vacuum pump electrode in the 2nd inner cavity is indicated by JP,9-113484,A so that the oxygen density in the 2nd inner cavity may be controlled uniformly.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]By the way, in the conventional gas sensor, as shown in drawing 8, aging that a detected current value (pump current value) became small was accepted by the durability test in the system, etc. Drawing 8 shows the detecting characteristic (refer to solid line a) in an initial stage, and the detecting characteristic (refer to solid line b) after doing a durability test for 24 hours.

[0008]And when a gas sensor was put, for example under the condition that NO concentration is high, it was accepted that a detected current value falls by the aging. In addition, although it was by neither water nor adsorption of unburned gas components as the case under the high concentration conditions of said NO, it was accepted that a detected current value falls too.

[0009]This cause is considered that catalyst [ of the sensing electrode for measuring gas constituents under test / itself ] is falling.

[0010]This invention is made in consideration of such a technical problem, and is a thing. The purpose is to be able to activate a catalyst function, to be able to prevent precision deterioration, like a detected current value plunges by aging, and to provide the deterioration preventing method of gas sensors with enough endurance, and a gas sensor.

[0011]

[Means for Solving the Problem]A gas sensor concerning this invention carries out pumping processing of the oxygen contained in gas under test from said outer space introduced into treatment space by which section forming was carried out with a solid electrolyte which touches outer space through a gas inlet, A main pumping means which controls oxygen tension in said treatment space to a predetermined value into which predetermined gas constituents must have been decomposed, A catalysis and/or electrolysis are made to decompose gas constituents under test contained in gas under test after pumping processing was carried out in said main pumping means, A pump means for measurement which carries out pumping processing of the oxygen generated by this decomposition is provided, In a gas sensor which measures said gas constituents under test in said gas under test based on pump current which flows into this pump means for measurement by pumping processing of said pump means for measurement, an electrode activation means for activating a sensing

electrode of said pump means for measurement is established and constituted.

[0012]First, pumping processing of the oxygen is carried out by main pumping means among gas under test introduced in treatment space from outer space, and oxygen in treatment space is adjusted to prescribed concentration.

[0013]Gas under test adjusted to a predetermined oxygen density in said main pumping means is led to the following pump means for measurement. A pump means for measurement carries out pumping processing of the oxygen among said drawn gas under test. And based on pump current which flows into this pump means for measurement according to quantity of oxygen in which pumping processing is carried out by said pump means for measurement, quantity of predetermined gas constituents in gas under test will be calculated.

[0014]And a sensing electrode of said pump means for measurement is activated through an electrode activation means periodically at the time of a maintenance, for example. By this, a catalyst function of a sensing electrode can be recovered, precision deterioration, like a detected current value plunges by aging can be prevented, and improvement in endurance can be aimed at.

[0015]And it may be made to form a backing vacuum pump means which carries out pumping processing of the oxygen contained in gas under test after pumping processing was carried out in said main pumping means in said composition.

[0016]It may be made to provide an alternating current feeding means for sending an alternating current through said pump means for measurement selectively in said electrode activation means in said composition. By this, an alternating current will flow into a pump means for measurement through said alternating current feeding means, and a sensing electrode of a measurement pump means will be activated. A catalyst function of a sensing electrode is recovered by this activation. In this case, when sending an alternating current through said pump means for measurement, it is preferred to form a means to stop operation of a main pumping means at least. It is because a sensing electrode can be activated efficiently. It is preferred to choose voltage which is a grade in which a sensor element does not carry out melanism as amplitude of said alternating current.

[0017]It may be made to provide an alternating current feeding means for sending an alternating current through said main pumping means selectively in said electrode activation means in said composition. By sending an alternating current through a main pumping means, a treatment atmosphere of a pump means for measurement changes in police box, a sensing electrode is activated as a result, and a catalyst function of a sensing electrode is recovered.

[0018]It may be made to provide an alternating current feeding means for sending an alternating current through said backing vacuum pump means selectively in said electrode activation means in said composition. By sending an alternating current through a backing vacuum pump means, a treatment atmosphere of a pump means for measurement changes in

police box, a sensing electrode is activated as a result, and a catalyst function of a sensing electrode is recovered.

[0019]In this case, when sending an alternating current through said backing vacuum pump means, it is preferred to form a means to stop operation of said main pumping means. It is because a sensing electrode can be activated efficiently.

[0020]The resistance welding time of said alternating current is 5 seconds or more, and, as for frequency, it is preferred that it is the frequency obtained by carrying out the multiplication of 0.1-0.5 to resistance welding time (second) of said alternating current.

[0021]Next, this invention carries out pumping processing of the oxygen contained in gas under test from said outer space introduced into treatment space by which section forming was carried out with a solid electrolyte which touches outer space through a gas inlet, A main pumping means which controls oxygen tension in said treatment space to a predetermined value into which predetermined gas constituents must have been decomposed, A catalysis and/or electrolysis are made to decompose gas constituents under test contained in gas under test after pumping processing was carried out in said main pumping means, A pump means for measurement which carries out pumping processing of the oxygen generated by this decomposition is provided, It is a deterioration preventing method of a gas sensor which measures said gas constituents under test in said gas under test based on pump current which flows into this pump means for measurement by pumping processing of said pump means for measurement, Activation is performed to a sensing electrode for measuring said gas constituents under test, and a catalyst function of said sensing electrode is recovered.

[0022]By this, a catalyst function of a sensing electrode can be activated, precision deterioration, like a detected current value plunges by aging can be prevented, and improvement in the endurance of a gas sensor can be aimed at.

[0023]It may be made to form a backing vacuum pump means which carries out pumping processing of the oxygen contained in said gas sensor in gas under test after pumping processing was carried out in said main pumping means.

[0024]It may be made to send an alternating current through said pump means for measurement selectively as said activation. In this case, when sending an alternating current through said pump means for measurement, it is preferred to stop operation of a main pumping means at least. It is preferred to choose voltage which is a grade in which a sensor element does not carry out melanism as amplitude of said alternating current.

[0025]It may be made to send an alternating current through said main pumping means selectively as said activation, and may be made to send an alternating current through said backing vacuum pump means selectively. When sending an alternating current through said backing vacuum pump means, it is preferred to stop operation of said main pumping means.

[0026]The resistance welding time of said alternating current is 5 seconds or more, and, as for

frequency, it is preferred that it is the frequency obtained by carrying out the multiplication of 0.1-0.5 to resistance welding time (second) of this alternating current.

[0027]

[Embodiment of the Invention] Hereafter about the deterioration preventing method of a gas sensor and a gas sensor concerning this invention. For example, the example of an embodiment of shoes to apply to the gas sensor which measures flammable gas, such as oxides contained in the exhaust gas of vehicles or the atmosphere, such as NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O, CO, CnHm, is explained, referring to drawing 1 - drawing 7.

[0028] First, as the gas sensor 10A concerning a 1st embodiment is shown in drawing 1 and drawing 2, for example, it consists of ceramics using oxygen ion conductive solid electrolytes, such as ZrO<sub>2</sub>, it has the sensor element 14 which the solid electrolyte layers 12a-12f of six sheets were laminated, and was constituted.

[0029] The 1st layer and a two-layer eye are made into the 1st and 2nd board layers 12a and 12b from the bottom, and the 3rd layer and the 5th layer are made into the 1st and 2nd spacer layers 12c and 12e from the bottom, and, as for this sensor element 14, let the 4th layer and the 6th layer be the 1st and 2nd solid electrolyte layers 12d and 12f from the bottom.

[0030] Between the 2nd board layer 12b and 12 d of the 1st solid electrolyte layer, The reference gas used as the standard of oxide measurement, for example, the space where the atmosphere is introduced, (reference gas introduction space 16) is divided and formed of the undersurface of 12 d of the 1st solid electrolyte layer, the upper surface of the 2nd board layer 12b, and the side of the 1st spacer layer 12c.

[0031] And between the undersurface of 12 f of the 2nd solid electrolyte layer, and the upper surface of 12 d of the 1st solid electrolyte layer. In order to tune the 1st room of 18 and the oxygen tension in gas under test finely in order to adjust the oxygen tension in gas under test, and also to measure the oxide in gas under test, for example, nitrogen oxides, (NO<sub>x</sub>), the 2nd room, 20 is divided and it is formed.

[0032] And the space part 22 is formed in the front end part of the 2nd spacer layer 12e, and, as for the gas sensor 10A concerning this 1st embodiment, the front end opening of this space part 22 constitutes the gas inlet 24. 18 [ said space part 22 and aforementioned / 1st room ] is opened for free passage via the 1st diffusion limitation part 26, and 20 [ room / 1st / room / 2nd ] is opened for free passage via the 2nd diffusion limitation part 28 with 18.

[0033] Here, the 1st and 2nd diffusion limitation parts 26 and 28 give the 1st room of a predetermined diffused resistor to 18 and the gas under test introduced into 20 the 2nd room, respectively, and are formed in the example of drawing 1 as a longwise slit with the predetermined cross-section area which can introduce gas under test. these longwise slits -- both -- \*\*\*\*\* of the 2nd spacer layer 12e -- it is mostly formed in the center portion.

[0034]The porous body which consists of  $\text{ZrO}_2$  etc. is filled up with and arranged in the slit which constitutes the 2nd diffusion limitation part 28, and the diffused resistor of said 2nd diffusion limitation part 28 may be made to make it larger than the diffused resistor of the 1st diffusion limitation part 26. Although the larger one of the diffused resistor of the 2nd diffusion limitation part 28 than that of the 1st diffusion limitation part 26 is preferred, it is satisfactory even if small.

[0035]And the atmosphere in 1st room 18 will be introduced in 2nd room 20 under a predetermined diffused resistor through said 2nd diffusion limitation part 28.

[0036]Said space part 22 functions as blinding prevention parts for avoiding getting blocked the 1st room of the particle things (a soot, an oil combustion matter, etc.) by which it is generated in the gas of outer space under test near the entrance of 18, and it becomes possible to measure a  $\text{NO}_x$  constituent to high degree of accuracy more.

[0037]All over said undersurface among the undersurfaces of 12 f of said 2nd solid electrolyte layer which forms 18 [ room / 1st ], \*\*\*\* -- the inside pump electrode 30 which consists of a porous cermet electrode (for example, cermet electrode of  $\text{Pt-ZrO}_2$  containing Au1%) of rectangular shape mostly being formed, and, Into the portion corresponding to said inside pump electrode 30 among the upper surfaces of 12 f of said 2nd solid electrolyte layer. The outside pump electrode 32 is formed and the electrochemical pump cell 34, i.e., a main pumping cell, comprises 12 f of the 2nd solid electrolyte layer across which it faced between these inside pump electrode 30, the outside pump electrode 32, these two electrodes 30, and 32.

[0038]And control voltage (pump voltage) \*\*\*\*1 of a request is impressed through the external source 36 of good transformation between the inside pump electrode 30 in said main pumping cell 34, and the outside pump electrode 32, By passing pump current  $I_{p1}$  between the outside pump electrode 32 and the inside pump electrode 30 for Masakata or in a negative direction, oxygen in the atmosphere in said 1st room 18 can be pumped out to outer space, or oxygen of outer space can be poured in now into 1st room 18.

[0039]The reference electrode 38 is formed in the portion exposed to the reference gas introduction space 16 among the undersurfaces of 12 d of said 1st solid electrolyte layer, The electrochemical sensor cell 40, i.e., the oxygen tension detector cell for control, is constituted by said inside pump electrode 30, the reference electrode 38 and 12 f of the 2nd solid electrolyte layer, the 2nd spacer layer 12e, and 12 d of the 1st solid electrolyte layer.

[0040]Based on the oxygen density difference between the atmosphere in 1st room 18, and the reference gas (atmosphere) in the reference gas introduction space 16, this oxygen tension detector cell 40 for control, The oxygen tension of the atmosphere in said 1st room 18 can be detected now through the electromotive force generated between the inside pump electrode 30 and the reference electrode 38.

[0041]Are used in order that the detected oxygen tension value may carry out feedback control of the source 36 of good transformation, and specifically, The pump operation of the main pumping cell 34 is controlled through the feedback control system 42 for main process pumps so that the oxygen tension of the atmosphere in 1st room 18 serves as sufficient low predetermined value to be able to control [ of the next ] the 2nd room of oxygen tension in 20.

[0042]This feedback control system 42 has circuitry which carries out feedback control of pump voltage \*\*\*\*1 between the outside pump electrode 32 and the inside pump electrode 30 so that the difference (detection voltage V1) of the potential of the inside pump electrode 30 and the potential of the reference electrode 38 may serve as a predetermined voltage level. In this case, the inside pump electrode 30 is considered as grounding.

[0043]Therefore, among the gas under test introduced into 18 the 1st room, the main pumping cell 34 pumps out the quantity according to the level of said pump voltage \*\*\*\*1, or pours in oxygen. And feedback control of the 1st room of the oxygen density in 18 will be carried out to a predetermined level by repeating said a series of operations. In this state, pump current Ip1 which flows between the outside pump electrode 32 and the inside pump electrode 30 indicates the 1st room of the difference with the control oxygen density of 18 to be an oxygen density in gas under test, and it can use it for measurement of the oxygen density in gas under test.

[0044]Although the porous cermet electrode which constitutes said inside pump electrode 30 and the outside pump electrode 32 will comprise metal, such as Pt, and ceramics, such as  $ZrO_2$ , The inside pump electrode 30 arranged in 1st room 18 in contact with gas under test, The reduction ability over NO ingredient in measurement gas was weakened, or it is necessary to use material without reduction ability. For example, it is preferred to comprise a cermet of the low metal of catalytic activity, such as a cermet of the low metal of catalytic activity, such as a compound which has perovskite structures, such as  $La_3CuO_4$ , or Au, and ceramics, or Au, Pt group metal, and ceramics. When using the alloy of Au and Pt group metal for an electrode material, it is preferred to use Au addition as 0.03 - 35vol% of the whole metallic component.

[0045]In the gas sensor 10A concerning this 1st embodiment, It is said upper surface which forms 20 [ room / 2nd ] among the upper surfaces of 12 d of said 1st solid electrolyte layer, and the portion estranged from the 2nd diffusion limitation part 28 -- \*\*\*\* -- the sensing electrode 50 which consists of a porous cermet electrode of rectangular shape mostly is formed, and the alumina membrane which constitutes the 3rd diffusion limitation part 52 is formed so that this sensing electrode 50 may be covered. And the electrochemical pump cell 54, i.e., the pump cell for measurement, is constituted by this sensing electrode 50, said reference electrode 38, and 12 d of the 1st solid electrolyte layer.

[0046]Said sensing electrode 50 comprises a porous cermet which consists of zirconia as the

metal which may return under-test gas-constituents slack NO<sub>x</sub>, and ceramics, and by this. Function as a NO<sub>x</sub> reduction catalyst which returns NO<sub>x</sub> which exists in the atmosphere in 2nd room 20, and also between said reference electrodes 38, By impressing fixed voltage \*\*\*\*2 (for example, 450 mV) through DC power supply 56, oxygen in the atmosphere in 2nd room 20 can be pumped out now to the reference gas introduction space 16. Pump current Ip2 which flows by the pump operation of this pump cell 54 for measurement is detected by the ammeter 68. [0047] Said constant-voltage (direct current) power supply 56 can impress now the voltage of the size which gives demarcation current under the inflow of NO<sub>x</sub> restricted by the 3rd diffusion limitation part 52 to pumping of the oxygen generated by the pump cell 54 for measurement at the time of decomposition.

[0048] On the other hand, all over said undersurface which forms 20 [ room / 2nd ], among the undersurfaces of 12 f of said 2nd solid electrolyte layer, \*\*\*\* -- the backing vacuum pump electrode 60 which consists of a porous cermet electrode (for example, cermet electrode of Pt-ZrO<sub>2</sub> containing Au1%) of rectangular shape mostly being formed, and, The auxiliary electrochemical pump cell 62, i.e., an auxiliary pump cell, comprises this backing vacuum pump electrode 60, said 12f of 2nd solid electrolyte layer, and the outside pump electrode 32 of the main pumping cell.

[0049] Like the inside pump electrode 30 in said main pumping cell 34, said backing vacuum pump electrode 60 weakened the reduction ability over NO ingredient in gas under test, or material without reduction ability is used for it. In this case, it is preferred to comprise a cermet of the low metal of catalytic activity, such as a cermet of the low metal of catalytic activity, such as a compound which has perovskite structures, such as La<sub>3</sub>CuO<sub>4</sub>, for example, or Au, and ceramics, or Au, Pt group metal, and ceramics. When using the alloy of Au and Pt group metal for an electrode material, it is preferred to use Au addition as 0.03 - 35vol% of the whole metallic component.

[0050] And oxygen in the atmosphere in 2nd room 20 can be pumped out now to outer space by impressing fixed voltage \*\*\*\*3 (for example, 450 mV) of a request through external DC power supply 64 between the backing vacuum pump electrode 60 in said auxiliary pump cell 62, and the outside pump electrode 32.

[0051] It is considered as the low oxygen tension value whose oxygen tension of the atmosphere in 2nd room 20 is under the situation where gas constituents (NO<sub>x</sub>) under test must have been returned or decomposed substantially and which does not have influence in measurement of the amount of objective components substantially by this. In this case, since change of the quantity of the oxygen introduced in this 2nd room 20 is reduced more nearly substantially than change of gas under test, the 1st room of the oxygen tension [ the 2nd room of ] in 20 is uniformly controlled with sufficient accuracy by work of the main pumping cell 34 in 18.

[0052]Therefore, in the gas sensor 10A concerning a 1st embodiment that has said composition, the gas under test by which oxygen tension was controlled in said 2nd room 20 will be led to the sensing electrode 50.

[0053]In the gas sensor 10A concerning this 1st embodiment, as shown in drawing 2, in the gestalt inserted from the upper and lower sides by the 1st and 2nd board layers 12a and 12b, the heater 70 which generates heat by electric supply from the outside is laid underground. It is provided in order that this heater 70 may improve the conductivity of oxygen ion, and in order to obtain electric insulation with the 1st and 2nd board layers 12a and 12b, the insulating layers 72, such as alumina, are formed in the upper and lower sides of this heater 70.

[0054]The 2nd room of said heater 70 is allocated over 20 of the whole from 18 the 1st room, and by this. It is heated by 18 and respectively predetermined temperature, and combines, and it heats to a temperature predetermined also in the main pumping cell 34, the oxygen tension detector cell 40 for control, and the pump cell 54 for measurement, and 20 [ room / 1st / room / 2nd ] is held at it.

[0055]Here, operation of the gas sensor 10A concerning a 1st embodiment is explained. First, the tip part side of the gas sensor 10A is arranged in outer space, and the 1st room of gas under test is introduced by this under a predetermined diffused resistor through the space part 22 and the 1st diffusion limitation part 26 18. This gas under test introduced into 18 the 1st room receives the pumping action of the oxygen caused by impressing pump voltage \*\*\*\*1 predetermined between the outside pump electrode 32 which constitutes the main pumping cell 34, and the inside pump electrode 30, It is controlled so that the oxygen tension becomes a predetermined value, for example,  $10^{-7}$  atm. This control is performed through the feedback control system 42.

[0056]When the 1st diffusion limitation part 26 impresses pump voltage \*\*\*\*1 to the main pumping cell 34, oxygen in gas under test narrows down the quantity which carries out diffusion flow ON to measuring space (the 1st room 18), and it is serving to control the current which flows into the main pumping cell 34.

[0057]Also in the bottom of heating according to external gas under test [ in 1st room 18 ], and also heating environment with the heater 70, The state under the oxygen tension to which NO<sub>x</sub> in atmosphere is not returned with the inside pump electrode 30, for example, NO, -> the situation under the oxygen tension in which the reaction of  $1/2N_2 + 1/2O_2$  does not occur is formed. In [ this is because exact measurement of NO<sub>x</sub> within 2nd room 20 of the latter part becomes impossible when NO<sub>x</sub> in gas (atmosphere) under test is returned in 1st room 18, and ] this meaning, It is necessary to form the situation where NO<sub>x</sub> must have been returned in 1st room 18 of the ingredient (here metallic component of the inside pump electrode 30) which participates in reduction of NO<sub>x</sub>. As mentioned above, specifically, it is attained by using a low material of NO<sub>x</sub> reduction nature, for example, the alloy of Au and Pt, for the inside pump

electrode 30.

[0058]And the 2nd room of the gas in said 1st room 18 is introduced under a predetermined diffused resistor through the 2nd diffusion limitation part 28 20. This gas introduced into 20 the 2nd room receives the pumping action of the oxygen caused by impressing voltage \*\*\*\*3 between the backing vacuum pump electrode 60 which constitutes the auxiliary pump cell 62, and the reference electrode 38, and it is finely tuned so that that oxygen tension may serve as a low fixed oxygen tension value.

[0059]Like said 1st diffusion limitation part 26, when said 2nd diffusion limitation part 28 impresses voltage \*\*\*\*3 to the auxiliary pump cell 62, oxygen in gas under test narrows down the quantity which carries out diffusion flow ON to measuring space (the 2nd room 20), and it is serving to control pump current  $I_{p3}$  which flows into the auxiliary pump cell 62.

[0060]And the gas under test by which oxygen tension was controlled in 2nd room 20 as mentioned above will be led to the sensing electrode 50 under a predetermined diffused resistor through the 3rd diffusion limitation part 52.

[0061]When said main pumping cell 34 tends to be operated and it is going to control the oxygen tension of the atmosphere in 1st room 18 to the low oxygen tension value which does not have influence in NOx measurement substantially, So that the voltage V1 detected by the oxygen tension detector cell 40 for control may become fixed if it puts in another way, When pump voltage \*\*\*\*1 of the source 36 of good transformation is adjusted through the feedback control system 42, the oxygen density in gas under test is large, for example, if it changes to 0 to 20%, each oxygen tension of the atmosphere in 2nd room 20 and the atmosphere of the sensing electrode 50 neighborhood will usually come to change slightly. The 1st room of oxygen density distribution will arise in the cross direction and the thickness direction of 18, and this will be considered to be for this oxygen density distribution to change with the oxygen densities in gas under test, if the oxygen density in gas under test becomes high.

[0062]However, in the gas sensor 10A concerning this 1st embodiment, Since he is trying to form the 2nd room of the auxiliary pump cell 62 to 20 so that it may become a uniformly low always oxygen tension value about the oxygen tension of the atmosphere of the inside, Even if the 1st room of the oxygen tension of the atmosphere introduced into 20 the 2nd room changes from 18 according to the oxygen density of gas under test, It is controllable by the pump operation of said auxiliary pump cell 62 to the low oxygen tension value which can always make the oxygen tension of the atmosphere in 2nd room 20 a low fixed value, and does not have influence in measurement of NOx substantially as a result.

[0063]And NOx of the gas under test introduced into the sensing electrode 50 is returned or decomposed into the surroundings of this sensing electrode 50, for example, the reaction of  $\text{NO} \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 1/2\text{O}_2$  is triggered. At this time, voltage \*\*\*\*2 (700 \*\*) predetermined, for example, 430 mV, is impressed in the direction by which oxygen is pumped out of 20 at the 2nd room

introduction space [ reference gas ] 16 side between the sensing electrode 50 and the reference electrode 38 which constitute the pump cell 54 for measurement.

[0064]Therefore, pump current  $I_{p2}$  which flows into the pump cell 54 for measurement becomes a value proportional to the sum with the oxygen density in the atmosphere led to 20 the 2nd room, i.e., the oxygen density in 2nd room 20, and the oxygen density which it was returned or decomposed and NO<sub>x</sub> generated with the sensing electrode 50.

[0065]In this case, since the oxygen density in the atmosphere in 2nd room 20 is uniformly controlled by the auxiliary pump cell 62, pump current  $I_{p2}$  which flows into said pump cell 54 for measurement will be proportional to the concentration of NO<sub>x</sub>. The concentration of this NO<sub>x</sub> becomes possible [ measuring NO<sub>x</sub> concentration correctly through the ammeter 58 ] from the pump cell 54 for measurement, even if the oxygen density of gas under test changes a lot, since the diffusing capacity of NO<sub>x</sub> restricted in the 3rd diffusion limitation part 52 is supported.

[0066]From this, NO<sub>x</sub> expresses the quantity returned or decomposed, therefore most does not depend for pump current value  $I_{p1}$  in the pump cell 54 for measurement on the oxygen density in gas under test.

[0067]And in the gas sensor 10A concerning this 1st embodiment, it has the electrode activation means 100 for carrying out activation of said sensing electrode 50. This electrode activation means 100 has the alternating current feeding means 102 for sending an alternating current selectively between the sensing electrode 50 and the reference electrode 38. This alternating current feeding means 102 has the 1st switching circuit 106 that switches selectively DC power supply 56 and AC power supply 104 as AC power supply 104 for sending an alternating current between the sensing electrode 50 and the reference electrode 38, and a power supply which should connect with the pump cell 54 for measurement, and is constituted.

[0068]The output of the heater 70 is set up become the temperature into which predetermined current (pump current  $I_{p2}$  between the sensing electrode 50 and the reference electrode 38) flows as a temperature of the sensor element 14.

[0069]Said electrode activation means 100 is provided with the following.

The 2nd switching circuit 108 that stops operation of the main pumping cell 34 selectively in addition to said alternating current feeding means 102.

The 3rd switching circuit 110 that stops operation of the auxiliary pump cell 62 selectively.

[0070]The change of these switching circuits 106, 108, and 110 is performed based on switching signal Sc1, Sc2, and Sc3 from the controller 120 installed with the sensor element 14. For example, when maintenance requirement signal Si is inputted into the controller 120 by operating the sensor maintenance key of the navigational panel which is not illustrated, the

controller 120, Based on the input of this requirement signal Si, the switching signals Sc2 and Sc3 which show an operation stop to the 2nd and 3rd switching circuits 108 and 110 are outputted.

[0071]Based on the input of the switching signals Sc2 and Sc3 from the controller 120, the 2nd and 3rd switching circuits 108 and 110 turn off the switches S2 and S3, respectively, and stop operation of the main pumping cell 34 and the auxiliary pump cell 62.

[0072]Then, the controller 120 outputs switching signal Sc1 which shows the change to AC power supply 104 to the 1st switching circuit 106. Based on the input of said switching signal Sc1 from the controller 120, the 1st switching circuit 106 will switch the switch S1 to the AC-power-supply 104 side, and an alternating current will flow through it between the sensing electrode 50 and the reference electrode 38 by this.

[0073]By sending an alternating current through the pump cell 54 for measurement, the sensing electrode 50 will be activated and the catalyst function of the sensing electrode 50 will be recovered. In order to try to stop operation by the main pumping cell 34 and the auxiliary pump cell 62 especially, the sensing electrode 50 will be activated efficiently.

[0074]And if time required for activation of the fixed period 50, for example, a sensing electrode, passes, Or if the sensor maintenance key in a navigational panel is operated again, the controller 120 will output the switching signals Sc2 and Sc3 which show resumption of operation to the 2nd and 3rd switching circuits 108 and 110.

[0075]Respectively, and they make operation of the main pumping cell 34 and the auxiliary pump cell 62 resume based on the input of said switching signals Sc2 and Sc3 from the controller 120. [ the 2nd and 3rd switching circuits 108 and 110 ] [ the switches S2 and S3 ]

[0076]Then, the controller 120 outputs shortly switching signal Sc1 which shows the change to DC power supply 56 to the 1st switching circuit 106. Based on the input of said switching signal Sc1 from the controller 120, the 1st switching circuit 106 switches the switch S1 to the DC-power-supply 56 side, and by this. Direct-current-voltage \*\*\*\*2 will be impressed between the sensing electrode 50 and the reference electrode 38, and measuring operation of the usual NOx is performed.

[0077]Here, three examples of an experiment (it is described as the 1st, 2nd, and 3rd examples of an experiment for convenience) are shown. The 1st example of an experiment changes the frequency (processing frequencies) of said alternating current, and looks at the restorative effect at the time of making time (processing time) to operate an electrode activation means and send an alternating current through a sensing electrode into 5 seconds, 30 seconds, and 60 seconds. Change (%) of the decreasing rate showed change of the restorative effect. That is, decreasing rate change shows the state where having recovered thoroughly is shown, for example, decreasing rate change is not recovered about 10% to recovery with perfect -10%, in 0%.

[0078]The result of the 1st example of an experiment is shown in drawing 3. the time of what made processing time 5 seconds being recovered from this result 100%, when processing frequencies are 0.5 Hz, but processing frequencies being 6 Hz -- about -the case where it changed into the state where it does not recover about 12%, and processing frequencies are 30 Hz -- about -it is in the state where it does not recover about 25%.

[0079]the case where what made processing time 30 seconds was recovered 100% when processing frequencies were 6 Hz, but processing frequencies are 30 Hz -- about -it is in the state where it does not recover about 16%. However, the range of fluctuation is smaller than the thing for processing time 5 seconds.

[0080]the case where what made processing time 60 seconds was recovered 100% when processing frequencies were 6 Hz, but processing frequencies are 30 Hz -- about -it is in the state where it does not recover about 8%. However, the range of fluctuation is smaller than the thing for processing time 5 seconds, or 30 seconds.

[0081]When a practical use level is considered, decreasing rate change is -5%--8% of a range as it is large. If it sees in this 1st example of an experiment, at the time of processing time 5 seconds, it is 0.5-2.5 Hz, and at the time of processing time 30 seconds, it will be 6-15 Hz and 6-25 Hz will become a desirable range at the time of processing time 60 seconds.

[0082]If this range is generally shown, processing time (resistance welding time of an alternating current) will be 5 seconds or more, and frequency will turn into frequency obtained by carrying out the multiplication of 0.1-0.5 to this processing time (second). It is preferred to choose the voltage which is a grade in which the sensor element 14 does not carry out melanism as amplitude of an alternating current.

[0083]After the 2nd example of an experiment does a durability test under a predetermined measuring condition for 24 hours, it operates the electrode activation means 100 and sees activation of the sensing electrode 50 how advance according to the passage of time.

[0084]In this 2nd example of an experiment, the remainder was made into  $N_2$  for the atmosphere of gas under test  $CO=1\%$  and  $O_2=0.5\%$ , and it was set as the conditions which measure  $NO=1000ppm$  with the sensing electrode 50. The heater output at this time is 12W. Setting out of AC power supply 104 in the alternating current feeding means 102 set amplitude to  $\sim 1.5V$ , and was 6 Hz in processing frequencies.

[0085]An experimental result is shown in drawing 4. In this drawing 4, a vertical axis shows the rate of change (%) of the current value of regulation when  $NO=1000ppm$  are detected, and a actual current value, and a horizontal axis shows the accumulation processing time (second) from the operation start of the electrode activation means 100.

[0086]This experimental result shows that the catalyst function of the sensing electrode 50 is recovered 100% 25 seconds after the operation start of the electrode activation means 100.

[0087]The 3rd example of an experiment is with the case where it does not carry out with the

case where activation of the sensing electrode 50 by the electrode activation means 100 is performed under the same measuring condition as the 1st example of an experiment, and sees a detected current value (pump current value  $I_{p2}$ ) how change. An experimental result is shown in drawing 5. In this drawing 5, the solid line a shows the characteristic at the time of performing activation, and the dashed dotted line b shows the characteristic at the time of not performing activation.

[0088]When activation is not performed from this experimental result to the sensing electrode 50, the detected current value (pump current value  $I_{p2}$ ) falls with the passage of time, but when activation is performed to the sensing electrode 50, the fixed detected current value is shown regardless of the passage of time.

[0089]Thus, he is trying to activate the sensing electrode 50 of said pump cell 54 for measurement through the electrode activation means 100 periodically at the time of a maintenance in the gas sensor 10A concerning a 1st embodiment, for example. By this, the catalyst function of the sensing electrode 50 can be recovered, precision deterioration, like a detected current value plunges by aging can be prevented, and improvement in endurance can be aimed at.

[0090]Next, it explains, referring to drawing 6 for the gas sensor 10B concerning a 2nd embodiment. A same sign is attached about drawing 2 and a corresponding thing, and the duplication explanation is omitted.

[0091]The gas sensor 10B concerning this 2nd embodiment has the almost same composition as the gas sensor 10A concerning a 1st embodiment, as shown in drawing 6, but. The electrode activation means 100 differ in that it has the alternating current feeding means 130 for sending an alternating current selectively between the outside pump electrode 32 of the main pumping cell 34, and the inside pump electrode 30.

[0092]AC power supply 132 for this alternating current feeding means 130 to send an alternating current between the outside pump electrode 32 and the inside pump electrode 30, It has the 4th switching circuit 134 that switches selectively the source 36 of good transformation, and AC power supply 132 as a power supply which should connect with the main pumping cell 34, and is constituted.

[0093]The output of the heater 70 is set up become the temperature into which predetermined current (pump current value  $I_{p2}$  between the sensing electrode 50 and the reference electrode 38) flows as a temperature of the sensor element 14 also in this case, The change of said 4th switching circuit 134 is performed based on switching signal  $Sc4$  from the controller 120 installed with the sensor element 14.

[0094]For example, when maintenance requirement signal  $Si$  is inputted into the controller 120 by operating the sensor maintenance key of the navigational panel which is not illustrated, the controller 120, Based on the input of this requirement signal  $Si$ , switching signal  $Sc4$  which

shows the change to AC power supply 132 to the 4th switching circuit 134 is outputted. Based on the input of said switching signal Sc4 from the controller 120, the 4th switching circuit 134 will switch switch S4 to the AC-power-supply 132 side, and an alternating current will flow through it between the outside pump electrode 32 and the inside pump electrode 30 by this. At this time, as for the pump cell 54 for measurement, and the auxiliary pump cell 62, the direct current voltage \*\*\*\*2 and \*\*\*\*3 (both 450 mV) is impressed, and the usual pump operation is performed.

[0095]By sending an alternating current through the main pumping cell 34, the 1st room of the treatment atmosphere of 18 changes in police box, and the 2nd room of the treatment atmosphere of 20 also changes in police box in connection with this. As a result, the sensing electrode 50 will be activated and the catalyst function of the sensing electrode 50 will be recovered.

[0096]And if time required for activation of the fixed period 50, for example, a sensing electrode, passes, Or if the sensor maintenance key in a navigational panel is operated again, the controller 120 will output shortly switching signal Sc4 which shows a change in the source 36 of good transformation to the 4th switching circuit 134. Based on the input of said switching signal Sc4 from the controller 120, the 4th switching circuit 134 switches switch S4 to the source 36 side of good transformation, and by this. Between the outside pump electrode 32 of the main pumping cell 34, and the inside pump electrode 30, pump voltage \*\*\*\*1 controlled by the feedback control system 42 will be impressed, and measuring operation of the usual NOx is performed.

[0097]Thus, in the gas sensor 10B concerning a 2nd embodiment, like the gas sensor 10A concerning a 1st embodiment, the catalyst function of the sensing electrode 50 can be recovered, precision deterioration, like a detected current value plunges by aging can be prevented, and improvement in endurance can be aimed at.

[0098]Where all the pump cells 34, 54, and 62 are operated in this 2nd embodiment, in order to activate the sensing electrode 50 especially, Recovery to the inside pump electrode 30 in the main pumping cell 34, the outside pump electrode 32, and the backing vacuum pump electrode 60 in the auxiliary pump cell 62 can be performed simultaneously.

[0099]Next, it explains, referring to drawing 7 for the gas sensor 10C concerning a 3rd embodiment. A same sign is attached about drawing 2 and a corresponding thing, and the duplication explanation is omitted.

[0100]The gas sensor 10C concerning this 3rd embodiment has the almost same composition as the gas sensor 10A concerning a 1st embodiment, as shown in drawing 7, but. The electrode activation means 100 differs from the alternating current feeding means 140 for sending an alternating current selectively between the backing vacuum pump electrode 60 of the auxiliary pump cell 62, and the outside pump electrode 32 in that it has the 2nd switching

circuit 108 that stops operation of the main pumping cell 34 selectively.

[0101]AC power supply 142 for said alternating current feeding means 140 to send an alternating current between the backing vacuum pump electrode 60 and the outside pump electrode 32, It has the 5th switching circuit 144 that switches selectively DC power supply 64 and AC power supply 142 as a power supply which should connect with the auxiliary pump cell 62, and is constituted.

[0102]The output of the heater 70 is set up become the temperature into which predetermined current (pump current value  $I_{p2}$  between the sensing electrode 50 and the reference electrode 38) flows as a temperature of the sensor element 14 also in this case, The change of said 2nd and 5th switching circuits 108 and 144 is performed based on the switching signals  $Sc2$  and  $Sc5$  from the controller 120 installed with the sensor element 14.

[0103]For example, when maintenance requirement signal  $Si$  is inputted into the controller 120 by operating the sensor maintenance key of the navigational panel which is not illustrated, the controller 120, Based on the input of this requirement signal  $Si$ , switching signal  $Sc2$  which shows an operation stop to the 2nd switching circuit 108 is outputted.

[0104]Based on the input of switching signal  $Sc2$  from the controller 120, the 2nd switching circuit 108 turns off the switch  $S2$ , and stops operation of the main pumping cell 34.

[0105]Then, the controller 120 outputs switching signal  $Sc5$  which shows the change to AC power supply 142 to the 5th switching circuit 144. Based on the input of said switching signal  $Sc5$  from the controller 120, the 5th switching circuit 144 will switch the switch  $S5$  to the AC-power-supply 142 side, and an alternating current will flow through it between the backing vacuum pump electrode 60 and the outside pump electrode 32 by this. At this time, as for the pump cell 54 for measurement, direct-current-voltage  $****2$  (450 mV) is impressed, and the usual pump operation is performed.

[0106]Since the 2nd room of the treatment atmosphere of 20 changes in police box by sending an alternating current through the auxiliary pump cell 62, the sensing electrode 50 will be activated in connection with this, and the catalyst function of the sensing electrode 50 will be recovered. In order to try to stop operation by the main pumping cell 34 especially, the sensing electrode 50 will be activated efficiently.

[0107]And if time required for activation of the fixed period 50, for example, a sensing electrode, passes, or if the sensor maintenance key of a navigational panel is operated again, the controller 120 will output switching signal  $Sc2$  which shows resumption of operation to the 2nd switching circuit 108.

[0108]And it makes operation of the main pumping cell 34 resume based on the input of said switching signal  $Sc2$  from the controller 120. [ the 2nd switching circuit 108 ] [ the switch  $S2$  ]

[0109]Then, the controller 120 outputs shortly switching signal  $Sc5$  which shows the change to DC power supply 64 to the 5th switching circuit 144. Based on the input of said switching

signal Sc5 from the controller 120, the 5th switching circuit 144 switches the switch S5 to the DC-power-supply 64 side, and by this. Direct-current-voltage \*\*\*\*3 will be impressed between the backing vacuum pump electrode 60 and the outside pump electrode 32, and measuring operation of the usual NOx is performed.

[0110]Thus, in the gas sensor 10C concerning a 3rd embodiment, like the gas sensor 10A concerning a 1st embodiment, the catalyst function of the sensing electrode 50 can be recovered, precision deterioration, like a detected current value plunges by aging can be prevented, and improvement in endurance can be aimed at.

[0111]Although aimed at NOx as gas constituents under test which should be measured in the gas sensors 10A-10C concerning the 1st - a 3rd embodiment of this invention, It is applicable effective also in measurement of hemoglobin-bound-oxygen content gas constituents other than NOx influenced by the oxygen which exists in gas under test, for example, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, etc.

[0112]For example, it can be made to apply also to the gas sensor of composition of pumping out O<sub>2</sub> which electrolyzed CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O and was generated by oxygen pumping, and the gas sensor which carries out pumping processing of the H<sub>2</sub> generated by electrolyzing H<sub>2</sub>O using a proton ion-conductive solid electrolyte.

[0113]As for the deterioration preventing method of a gas sensor and a gas sensor concerning this invention, it is needless to say that various composition can be taken, without deviating not only from an above-mentioned embodiment but from the gist of this invention.

[0114]

[Effect of the Invention]According to the deterioration preventing method of a gas sensor and a gas sensor concerning this invention, as explained above, while activating the catalyst function of a sensing electrode efficiently, by aging, precision deterioration, like a detected current value plunges can be prevented, and improvement in endurance can be aimed at.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

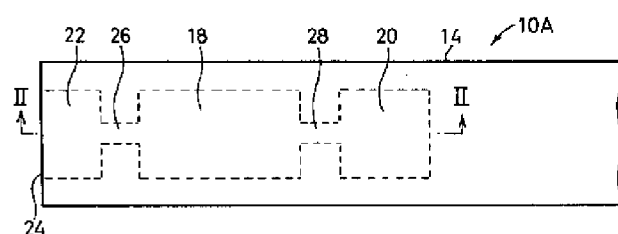
**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

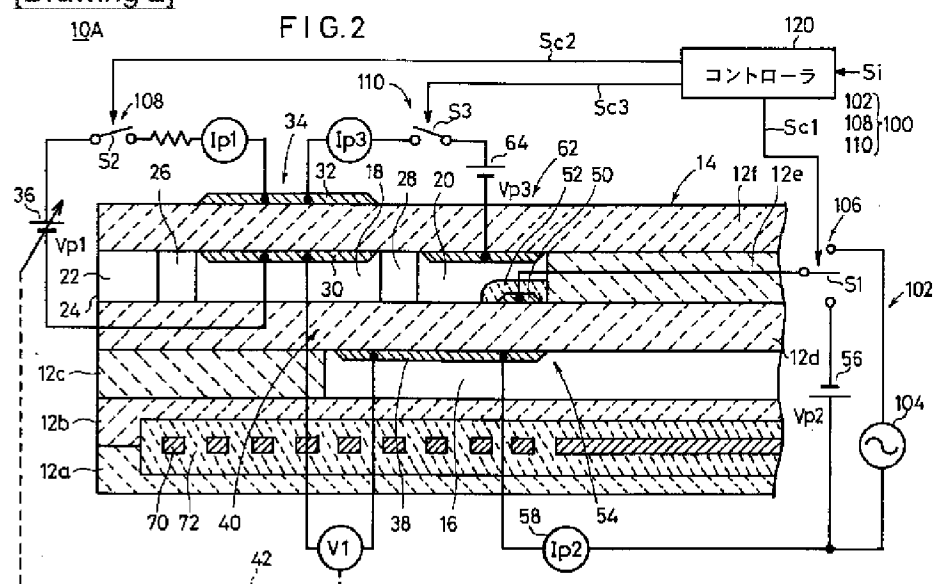
[Drawing 1]

FIG.1



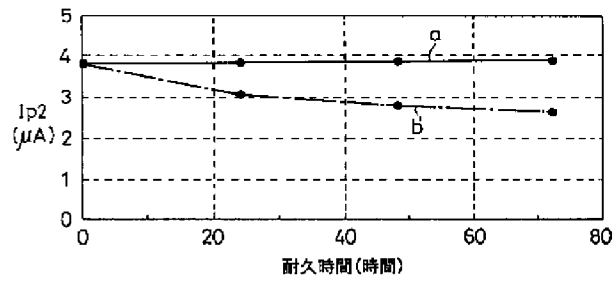
[Drawing 2]

FIG. 2



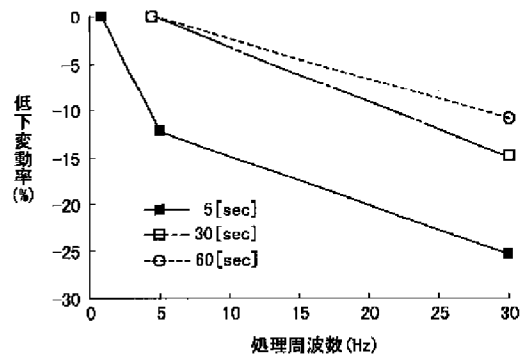
[Drawing 5]

FIG. 5



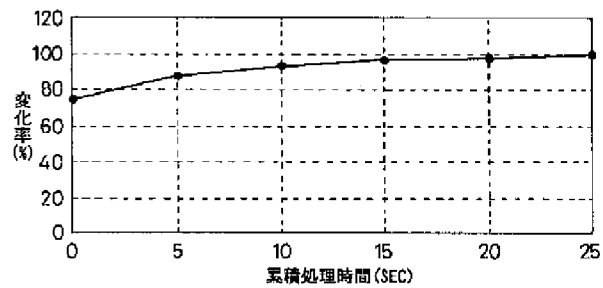
[Drawing 3]

FIG. 3



[Drawing 4]

FIG. 4



[Drawing 6]

[illegible]

FIG. 8

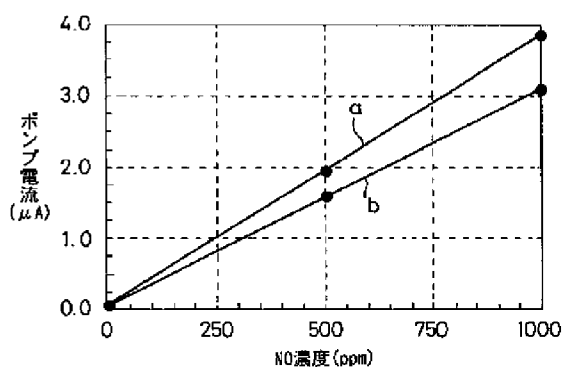
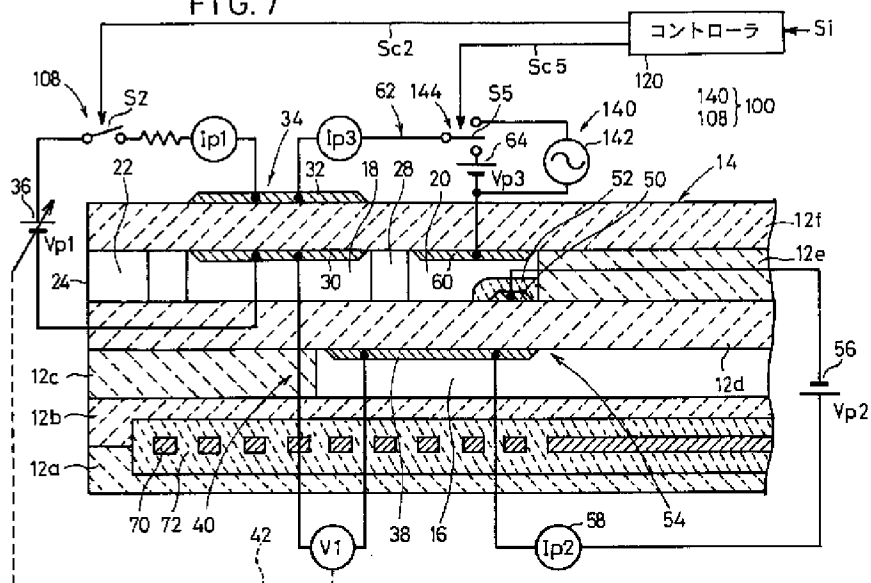


FIG. 7



---

[Translation done.]